



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

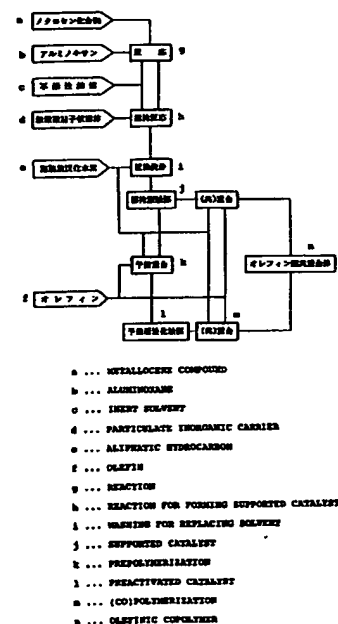
<p>(51) 国際特許分類6 C08F 4/642, 10/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/20661</p> <p>(43) 国際公開日 1999年4月29日 (29.04.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04739</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月20日 (20.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/290032 1997年10月22日 (22.10.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-6591 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 上井俊弘(UWAI, Toshihiro)[JP/JP] 〒290-0003 千葉県市原市辰巳台東2丁目19番地38 Chiba, (JP) 八幡剛司(YAHATA, Tsuyoshi)[JP/JP] 〒290-0067 千葉県市原市八幡海岸通り1963番地の4 Chiba, (JP) 齋藤 純(SAITO, Jun)[JP/JP] 〒299-1163 千葉県君津市空師2丁目20番3号 Chiba, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 高木千嘉, 外(TAKAGI, Chiyoshi et al.) 〒102-0083 東京都千代田区麹町一丁目10番地 麹町広洋ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: SUPPORTED METALLOCENE CATALYST, PROCESS FOR PREPARING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN POLYMERS

(54)発明の名称 メタロセン担持型触媒およびその製造方法、ならびにオレフィン重合体の製造方法

(57) Abstract

A solid particulate supported metallocene catalyst comprising a product of reaction between a metallocene compound and aluminoxane supported on a particulate inorganic carrier, the catalyst being prepared through the step (a) of preparing a reaction product by the reaction between a metallocene compound and aluminoxane in an aromatic hydrocarbon solvent, the step (b) of preparing a solid product by bringing the above reaction product and a particulate inorganic carrier into contact with each other in the presence of the aromatic hydrocarbon solvent at a temperature ranging from 85 to 150 °C, and the step (c) of washing the above solid product with an aliphatic hydrocarbon solvent at a temperature ranging from -50 to +30 °C.



(57)要約

(a) メタロセン化合物とアルミノキサンとを芳香族炭化水素溶媒中で反応させて反応生成物を生成させる工程、(b) 前記反応生成物と無機微粒子状担体とを芳香族炭化水素溶媒の存在下に85～150℃の温度で接触させ固体生成物を生成させる工程、および(c) 得られた固体生成物を、-50～+30℃の温度で脂肪族炭化水素溶媒を使用して洗浄する工程、を順次実施して得られた固体微粒子からなる、無機微粒子担体上にメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持されたメタロセン担持型触媒が提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

## 明 細 書

メタロセン担持型触媒およびその製造方法、ならびに  
オレフィン重合体の製造方法

## 技 術 分 野

本発明は、オレフィン重合用触媒に関し、さらに詳しくは、無機微粒子状担体上にメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持されたメタロセン担持型触媒およびその製造方法に関する。また、このメタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせた触媒系の存在下にオレフィンを重合させるオレフィン重合体の製造方法に関する。

## 背 景 技 術

ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン重合体は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、また経済性とのバランスにおいて極めて有用なことから、フィルム、繊維、射出成形品などの各成形分野に広く用いられている。これらのオレフィン重合体製造用のオレフィン重合用触媒として、従来、主として三塩化チタンや四塩化チタンあるいはこれらを塩化マグネシウム等の担体に担持させた無機遷移金属触媒成分と有機アルミニウム化合物を組み合わせた、いわゆるチーグラ－・ナッタ触媒系が使用されてきた。

近年、従来のチーグラ－・ナッタ触媒系に代えて遷移金属の有機錯体いわゆるメタロセン化合物とアルミノキサンとを組み合わせたメタロセン触媒系がオレフィン重合用触媒として種々提案されている。これらのメタロセン触媒系を用いるオレフィン重合により、一般に分子量分布の幅 ( $M_w/M_n$ ) が狭いオレフィン重合体を得られ、また共重合の場合にはコモノマーが均一に共重合された従来より均質なオレフィン共重合体を得られる。

これらのメタロセン触媒系として、メタロセン化合物とアルミノキサンとを含むメタロセン均一混合触媒系、および微粒子状担体上にメタロセン化合物および／またはアルミノキサンが担持されたメタロセン担持型触媒

を含む触媒系が知られている。

メタロセン均一混合触媒系は、オレフィン重合体の工業的生産を考慮した場合、溶液重合プロセスには適用可能なものの、チーグラー・ナッタ触媒系で採用されている一般的な気相重合プロセスやスラリー重合プロセスに適用した場合には、得られるオレフィン重合体の嵩比重が極めて小さくなり、また粒子性状も不良となる。さらに、メタロセン均一触媒系においてメタロセン化合物と共に使用されるアルミノキサンの使用量は、従来チーグラー・ナッタ触媒系で使用する汎用の有機アルミニウム化合物の使用量に比較して多く、またアルミノキサンは汎用の有機アルミニウム化合物よりも高価であるので、オレフィン重合体の工業的生産へのメタロセン均一混合触媒系の採用には課題を有している。

一方、メタロセン担持型触媒系は、気相重合プロセスやスラリー重合プロセスに採用可能なオレフィン重合用触媒系として提案され、これらの触媒系においてはアルミノキサンの使用量が抑えられ、また得られるオレフィン重合体の嵩比重や粒子性状が向上するとしている。

たとえば、特開平5-155931号公報、特開平8-104691号公報、特開平8-157515号公報および特開平8-231621号公報は、メタロセン担持型触媒、予備活性化されたメタロセン担持型触媒およびそれらの製造方法、ならびにそれらを使用してオレフィン重合させるオレフィン重合体の製造方法を開示している。それらには、メタロセン担持型触媒を、(i)トルエン中においてシリカとアルミノキサンとを接触させた後、トルエンで洗浄するかまたは洗浄なしにメタロセン化合物のトルエン溶液を添加して接触させ、次いで生成物を分離してヘキサンで洗浄してシリカにアルミノキサンとメタロセン化合物とを担持させて製造した実施例、および(ii)シリカ/トルエン・スラリーにアルミノキサンとメタロセン化合物のトルエン中の混合溶液を添加し、生成物をデカンテーションにより分離してヘキサンで3回洗浄してシリカにアルミノキサンとメタロ

セン化合物とを担持させて製造した実施例を記載している。これらの実施例においては、シリカ、アルミノキサンおよびメタロセン化合物のそれぞれの接触工程の温度を0℃～95℃の間で多段に昇降させて制御し、最終的に60℃に冷却してヘキサンによる洗浄工程を実施している。しかしながら、その洗浄工程の温度については特に記載がないことから、60℃～雰囲気温度によるものと推定される。

また、WO 94/28034号明細書（特表平8-511044号公報）は、溶媒存在下において特定の化学式で表されるメタロセン化合物とアルミノキサンとの接触により得られる可溶性の反応生成物をシリカなどの多孔質担体に接触させ、溶媒を除去、乾燥して得られるメタロセン担持型触媒、このメタロセン担持型触媒の存在下に1または複数のオレフィン性モノマーを予備重合させて予備活性化したメタロセン担持型触媒およびそれらの製造方法、ならびにこの触媒系を使用するアイソタクチックポリプロピレンの製造方法を開示している。そのメタロセン担持触媒系の製造方法は、可溶性のメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物を多孔質担体と溶媒中で接触させた後、減圧下で70℃程度まで加熱し、次いで生成物が“mud”状態になるまで溶媒を蒸発させて完全に除去してメタロセン担持型触媒を得る工程、さらに炭化水素中に前記メタロセン担持触媒を再懸濁させ、オレフィンを加えて予備重合させることにより予備活性化する工程を含むとしている。

上記既知のメタロセン担持型触媒の技術においては、メタロセン触媒のオレフィン重合活性のある程度の向上、アルミノキサン使用量の削減、およびそれらを使用して得られるポリオレフィンの嵩比重や粒子性状の向上が確保されている。

一方、それらを用いて得られるアイソタクチックポリプロピレンの立体規則性の低下の防止、オレフィン重合活性のより一層の向上、メタロセン担持型触媒の製造工程の合理化など多くの課題も有している。

本発明の目的は、高いオレフィン重合活性を有するオレフィン重合用メタロセン担持型触媒を提供することである。

本発明の別の目的は、改良されたメタロセン担持型触媒の製造方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、上記メタロセン担持型触媒を用いるオレフィン重合体の製造方法を提供することである。

本発明において、上記メタロセン担持型触媒を使用してオレフィンを重合させることにより、アルミノキサン使用量の削減、得られるオレフィン重合体の立体規則性低下の抑制、嵩密度および粒子性状の改良が達成される。

#### 発明の概要

本発明者等は、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、芳香族炭化水素溶媒中においてメタロセン化合物とアルミノキサンとを反応させた後、生成した反応生成物を無機粒子状担体上に比較的に高い温度で担持させ、次いで得られた固体生成物を比較的に低い温度で脂肪族炭化水素を用いて洗浄して得られたメタロセン担持型触媒が、飛躍的に向上したオレフィン重合活性を有することを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明によれば、

(a) メタロセン化合物とアルミノキサンとを芳香族炭化水素溶媒中で反応させて反応生成物を生成させる工程、

(b) 前記反応生成物と無機微粒子状担体とを芳香族炭化水素溶媒の存在下、85℃～150℃の温度で接触させ、無機微粒子状担体上に反応生成物が担持された固体生成物を生成させる工程、および

(c) 前記固体生成物を-50℃～+30℃の温度において脂肪族炭化水素で洗浄する工程、

を順次実施して製造された固体微粒子からなる、無機微粒子状担体上にメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持されたオレフィン

重合用メタロセン担持型触媒およびその製造方法が提供される。

本発明のメタロセン担持型触媒は、上記(c)工程に続き、

(d) 前記固体微粒子を脂肪族炭化水素溶媒に分散したスラリー中にオレフィンを導入して予備重合させる工程、  
をさらに実施することによって予備活性化されたメタロセン担持型触媒を包含する。

別の本発明によれば、予備活性化されていない、または予備活性化された上記メタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせた触媒系の存在下にオレフィンを重合させることからなるオレフィン重合体の製造方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られた本発明のメタロセン担持型触媒の赤外線(IR)吸収スペクトルである。

第2図は、実施例1で得られた本発明のメタロセン担持型触媒の窒素等温吸着脱着曲線である。

第3図は、実施例1で得られた本発明のメタロセン担持型触媒の細孔分布曲線である。

第4図は、比較例6で得られた溶媒蒸発処理によるメタロセン担持型触媒の窒素等温吸着脱着曲線である。

第5図は、比較例6で得られた溶媒蒸発処理によるメタロセン担持型触媒の細孔分布曲線である。

第6図は、実施例および比較例で使用した無機微粒子状担体(シリカ)の窒素等温吸着脱着曲線である。

第7図は、実施例および比較例で使用した無機微粒子状担体(シリカ)の細孔分布曲線である。

第8図は、本発明のメタロセン担持型触媒およびオレフィン重合体の製造方法を示すフローシートである。

### 発明の詳細な説明

本明細書中において、「重合」なる用語は、特定モノマーの単独重合および2種以上のモノマーの共重合を包含した意味で使用される。したがって、用語「オレフィン重合」は、オレフィンの単独重合、2種以上のオレフィンのランダム共重合およびブロック共重合のいずれかを意味する。また用語「オレフィン重合体」は、オレフィンの単独重合体、2種以上のオレフィンのランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれかを意味する。

さらに用語「予備活性化」は、触媒の目的の重合への使用に先立つ触媒活性の予めの活性化を意味し、用語「予備重合」は、触媒活性を予備活性化するために予め実施される重合を意味する。

上記のオレフィンは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどの直鎖モノオレフィン；3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテンなどの分岐鎖モノオレフィン；シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、フェニルノルボルネン、インダニルノルボルネンなどの環状オレフィン；1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエンなどの鎖状ポリエン；ジシクロペンタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなどの環状ポリエン；スチレン、ビニルナフタレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのスチレン類；4-トリメチルシロキシ-1,6-ヘプタジエン、5-(N,N-ジイソプロピルアミノ)-1-ペンテンなどの誘導体およびビニルシクロヘキサン、塩化ビニル、メチルメタクリレート、エチルアクリレートなどビニル化合物等を包含する。



本発明のオレフィン重合用メタロセン担持型触媒は、

(a) メタロセン化合物とアルミノキサンとを芳香族炭化水素溶媒中で反応させて反応生成物を生成させる工程、

(b) 前記反応生成物と無機微粒子状担体とを芳香族炭化水素溶媒の存在下、85℃～150℃の温度で接触させ、無機微粒子状担体上に反応生成物が担持された固体生成物を生成させる工程、および

(c) 前記固体生成物を-50℃～+30℃の温度において脂肪族炭化水素溶媒で洗浄する工程、

を順次実施して製造される固体微粒子からなる。

この固体微粒子からなるメタロセン担持型触媒は、上記(c)工程に続き、

(d) 前記固体微粒子を脂肪族炭化水素溶媒に分散したスラリー中にオレフィンを導入して予備重合させる工程、

をさらに実施することによって予備活性化される。

本発明において、(b)工程において(a)工程で生成された反応生成物と無機微粒子状担体との接触を比較的高温の特定の温度範囲で実施し、次いで(c)工程において(b)工程で得られた固体生成物の脂肪族炭化水素による洗浄を比較的低温の特定の温度範囲で実施する組み合わせが、無機微粒子状担体上へのメタロセン化合物およびアルミノキサンの担持率を高め、メタロセン担持型触媒に担持された遷移金属原子当たりのオレフィン重合活性(ZRp)およびメタロセン担持型触媒当たりのオレフィン重合活性(Rp)を飛躍的に向上させるものと考えられる。

前記固体微粒子からなるメタロセン担持型触媒は、メタロセン化合物に由来する遷移金属を0.01～5重量%、好ましくは0.03～2重量%、およびアルミノキサンに由来するアルミニウムを0.1～50重量%、好ましくは1～40重量%含有する。

遷移金属の含有量とアルミニウムの遷移金属に対する比率がオレフィン

重合活性に作用し、遷移金属の含有量が過小な場合には実用的な重合活性が得られず、また大きくしてもそれに見合う重合活性は得られない。

アルミニウム／遷移金属モル比は、1～1,000、好ましくは5～700、さらに好ましくは10～500の範囲である。

この固体微粒子からなるメタロセン担持型触媒は、赤外線反射法により測定した赤外線（IR）吸収スペクトルが、 $1426\text{ cm}^{-1}$ に特異なピークを有する。このピークは、本発明のメタロセン担持型触媒に特有のピークであり、このピークの存在と強度とがオレフィン重合活性に作用しているものと推定される。

赤外線反射法によるメタロセン担持型触媒のIR吸収スペクトルの測定は、加熱セルとして拡散反射アクセサリ付きの分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ の赤外線吸収装置（Nicolet<sup>(R)</sup> 60SXR、日本光学(株)製）の拡散反射アクセサリに、 $\text{N}_2$ でシールしたグローブボックス中で測定試料を充填することにより実施することができる。

本発明の固体微粒子からなるメタロセン担持型触媒の代表的なIR吸収スペクトルを添付第1図に示す。

また、この固体微粒子からなるメタロセン担持型触媒は、その製造に使用した無機微粒子状担体と比較したとき、窒素吸着脱着法により測定した窒素等温吸着脱着データに基づいた細孔分布曲線は少なくとも3つのピークを有し、その最大細孔径を示すピークは無機微粒子状担体のメインピークの細孔径からより小さい方にシフトし、かつそのピークの細孔径の50%以下の領域に無機微粒子状担体には見られない少なくとも2つのピークを有し、その1つのピークを構成する細孔はインクボトル型細孔の特徴を有する。さらに、このメタロセン担持型触媒は、前記無機微粒子状担体の細孔容積の25～60%、好ましくは30%～50%の細孔容積および前記無機微粒子状担体の比表面積の85～98%、好ましくは90%～98%の比表面積を有する。

このメタロセン担持型触媒の大きな比表面積および細孔容積がオレフィン重合活性を向上させるものと推定される。

メタロセン担持型触媒および無機微粒子状担体の前記細孔分布および比表面積は、窒素吸着脱着法細孔容積測定装置（たとえば、オムニソープ、COULTER社製）を使用し、120℃で6時間真空脱気した試料について、高純度窒素ガスを使用する連続容量法により測定した窒素等温吸着脱着データに基づいて算出することができる。

本発明のメタロセン担持型触媒の代表的な窒素等温吸着脱着曲線を第2図に、細孔分布曲線を第3図に、およびその製造に使用した無機微粒子状担体の窒素等温吸着脱着曲線を第6図に、細孔分布曲線を第7図に示す。

前記(d)工程を実施して予備活性化されたメタロセン担持型触媒には、前記固体微粒子1kg当たり、0.01～100kg、好ましくは0.05～50kgの予備重合されたオレフィン重合体が被覆担持されている。

予備重合されるオレフィンとして、炭素数2～20の直鎖オレフィン、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等およびそれらの2種以上の混合物が挙げられ、特に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、もしくはエチレンまたはプロピレンを主体としたオレフィンの混合物が好適である。

この予備重合されたオレフィン重合体は、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1～10dl/gの範囲にあることが好ましく、0.2～7dl/gの範囲にあることがさらに好ましい。

本発明において、メタロセン化合物は、下記一般式(1)で表される遷移金属の有機錯体である。



式中、MはY、Sm、Zr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrから選択

される1種の遷移金属原子を表し、好ましくはY、Sm、Zr、TiまたはHf、さらに好ましくはZr、TiまたはHfである。

pは遷移金属原子Mの配位数を表し、qは1または2、好ましくは2である。

Xはそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、酸素含有炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、ゲルマニウム含有炭化水素基、硫黄含有炭化水素基、窒素炭化水素基を表し、それらはRに結合し得る2価の基であってもよい。

前記炭化水素基は、たとえば炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20の非置換または置換シクロアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20の非置換または置換アリール基、炭素数7～20の非置換または置換アリールアルキル基を、また酸素含有炭化水素基は炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～20のアルケニルオキシ基、炭素数6～20の非置換または置換アリールオキシ基、炭素数7～20の非置換または置換アリールアルキルオキシ基など炭素数1～20の炭化水素基である。

前記ケイ素含有炭化水素基は、たとえば前記炭化水素基を有するシリル基、シリルアルキル基などであり、前記ゲルマニウム含有炭化水素基は前記炭化水素基を有するゲルミル基などであり、前記硫黄含有炭化水素基は、たとえば前記炭化水素基を有するスルホナト基などであり、前記窒素含有炭化水素基は、たとえば前記炭化水素基を有するアミド基などである。

また、前記Rに結合し得る2価の基は、たとえばアルキレン、シクロアルキレン、アルキリデン、アリーレン、シリレン、シルアルキレン、ゲルミレン、ゲルミルアルキレン、アミドアルキレン、アミドシリレンなどの2価の基である。

これらの基はそれぞれ前記置換基のいずれかでさらに置換されていても

よい。

好ましいXはハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基であり、塩素原子または炭素数1～4のアルキル基がさらに好ましい。

Rは遷移金属原子Mに配位する $\pi$ 電子共役配位子、たとえば、 $\eta$ -シクロペンタジエニル構造、 $\eta$ -ベンゼン構造、 $\eta$ -シクロヘプタトリエニル構造または $\eta$ -シクロオクタテトラエン構造を有する配位子を表し、好ましくは $\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子である。

$\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する配位子として、非置換または前記炭化水素基などで置換されたシクロペンタジエニル基、インデニル基、水素化インデニル基、フルオレニル基などが例示される。

qが2である場合、2個の配位子Rは相互に2価の連結基を介して連結されていてよい。2価の連結基として前記Xとして例示した2価の基が挙げられ、炭素数1～4のアルキレン、ジアルキルシリレン、ジアルキルゲルミレンなどが好ましい。

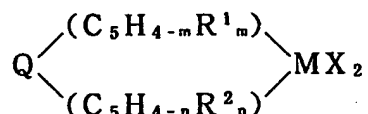
前記一般式(1)中のqが1である、すなわち1個の配位子Rを有するメタロセン化合物として、たとえば、(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エチレンジルコニウムジメチル、(t-ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エチレンチタニウムジメチル、(メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エチレンジルコニウムジベンジル、(メチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エチレンチタニウムジメチル、(エチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)メチレンチタニウムジメチル、(t-ブチルアミド)ジベンジル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シリレンジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シリレンチタニウムジフェニル、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチルシクロペンタジエニル)シリレンジルコニウムジベンジル等が挙げられる。

前記一般式(1)中のqが2であり、2個の配位子Rが相互に連結されずに独立しているメタロセン化合物として遷移金属Mがジルコニウムである場合を例示すると、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(シクロペンタジエニル)(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(シクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(トリエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ト

リエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル等が挙げられる。  
また、これらの遷移金属Mをジルコニウムに代えてイットリウム、サマリウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置き換えた化合物が挙げられる

なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の2置換体は1, 2-および1, 3-置換体を、3置換体は1, 2, 3-および1, 2, 4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基はn-, i-, sec-, tert-等の異性体を含む。

本発明において好ましいメタロセン化合物は、前記一般式(1)中のqが2であり、かつ2個の配位子Rが相互に2価の連結基を介して連結された、下記一般式(2)で表される化合物である。



式中、Mは前記と同じ意味を表し、好ましくはY、Sm、Zr、TiまたはHfであり、さらに好ましくはTi、ZrまたはHfである。

Xは前記と同じ意味を表す。より具体的には、水素原子、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、ブチル、i-ブチル、tert-ブチル、sec-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシルなどのC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の鎖状アルキル基、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルなどおよびさらに前記鎖状アルキル基などで置換されたC<sub>9</sub>~C<sub>20</sub>のシクロアルキル基、フェニル、ナフチルなどおよびさらに前記アルキル基などで置換されたC<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>のアリール基、ベンジルなどおよびさらに前記アルキル基などで置換されたC<sub>7</sub>~C<sub>20</sub>のアラルキル基など炭素数1~20の炭素化水素基、前記炭素化水素基中に酸素原子を含むアルコキシ、アルコシアルキル、アリールオキシ、

アラルキルオキシ基などの酸素含有炭化水素基、前記炭化水素基中にケイ素原子を含むトリアルキルシリル、トリフェニルシリル、トリアルキルシリルアルキルなどのケイ素含有炭化水素基、前記炭化水素基中にゲルマニウム原子を含むトリアルキルゲルミル、トリフェニルゲルミル、トリアルキルゲルミルアルキルなどのゲルマニウム含有炭化水素基、前記炭化水素基中に硫黄原子を含むスルホナトアルキル、スルホナトフェニルのような硫黄含有炭化水素基、前記炭化水素基中に窒素原子を含むアルキルアミドのような窒素含有炭化水素基が挙げられ、好ましくはハロゲン原子または炭素数1～20のアルキル基、さらに好ましくは塩素原子または炭素数1～4のアルキル基である。

( $C_5H_4-mR^1_m$ ) および ( $C_5H_4-nR^2_n$ ) は、前記一般式(1)中のRの好ましい態様である置換シクロペンタジエニル基を表し、ここにmおよびnは独立して1～4の整数であり、 $R^1$ のそれぞれおよび $R^2$ のそれぞれは独立して水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、酸素含有炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、ゲルマニウム含有炭化水素基、硫黄含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基を表すか、もしくは $R^1$ の2つおよび/または $R^2$ の2つが一緒になってシクロペンタジエニル環上の隣接する2個の炭素と結合して環炭素数が4～8の飽和または不飽和の単環または複環を形成し得る2価の炭化水素基を表し、形成された環上には前記例示した炭化水素基などが存在していてもよい。

好ましい $R^1$ および $R^2$ は炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基など、およびシクロペンタジエニル環上の隣接する2個の炭素と結合してインデニル基またはフルオレニル基を形成し得る2価の基である。形成されたインデニル基またはフルオレニル基上には炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、ナフチル基などがさらに存在していてもよい。

Qは前記置換シクロペンタジエニル基を連結し得る2価の連結基を表し、より具体的にはメチレン、ジメチルメチレン、ジクロルメチレン、エチレ



ン、テトラメチルエチレン、非置換または置換シクロヘキシレン、非置換または置換フェニレンなどの2価の炭化水素基、ジメチルシリレン、ジクロルシリレンなどのシリレン基、ジメチルゲルミレン、ジクロルゲルミレンなどの2価の含ゲルマニウム基（ゲルミレン基）、ジメチルスタニレンなどの2価の含スズ基（スタニレン基）が挙げられ、好ましくは2価の炭化水素基、シリレン基またはゲルミレン基であり、さらに好ましくはジメチルシリレンまたはジメチルゲルミレンである。

一般式(2)で表される2個の置換シクロペンタジエニル基が連結されたメタロセン化合物として、たとえば、ジメチルシリレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ハフニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス（2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロイン

デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシク

ロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルゲルミレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルゲルミレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。なお、上記はラセミ化合物とメソ化合物とを区別することなく例示したが、それらのいずれをも使用することができる。

好ましいメタロセン化合物は、前記一般式(2)において2個のシクロペンタジエニル環上のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の置換位が相互にMを含む対称面が存在しない配置をとるキラルなメタロセン化合物である。これらのメタロセン化合物をベースとしたメタロセン担持型触媒は、炭素数3以上のオレフィ

ンの重合に使用した場合、高立体規則性のオレフィン重合体を与える。

具体的には、上記例示したメタロセン化合物中、メソ化合物以外の化合物である。たとえば、ジメチルシリレン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン(3-*t*-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ハフニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4-ナフチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド、*rac*-ジメチルゲルミレンビス(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,4-メチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)

(2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、およびこれらの化合物のジルコニウムをチタンまたはハフニウムに代えた化合物である。これらは少量であれば対応するメソ体を含有していてもよい。

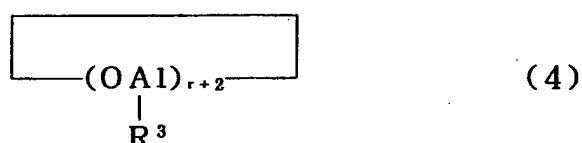
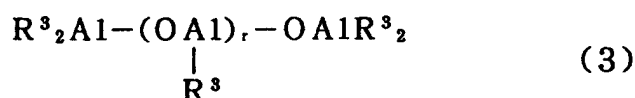
さらに好ましいメタロセン化合物は、一般式(2)中のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも1つは、シクロペンタジエニル環のQに結合している炭素に隣接する炭素を置換している化合物である。

具体的には、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルゲルミレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどであり、それらは少量であれば対応するメソ体を含有していてもよい。

最も好ましいメタロセン化合物は、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ハフニウムジメチル、ジメチルゲルミレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなどであり、それらは少量であれば対応するメソ体を含有していてもよい。

ニル) ハフニウムジクロリド、ジメチルゲルミレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドであり、それらは対応するメソ体の少量を含有していてもよい。

本発明において、アルミノキサンは、下記の一般式(3)または(4)で表される有機アルミニウム化合物である。



式中、 $\text{R}^3$ のそれぞれは独立して炭素数1～6の炭化水素基を表し、好ましくは炭素数1～4の炭化水素基、たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル等のアルキル基、アリル、2-メチルアリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、ブテニル等のアルケニル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のシクロアルキル基、およびフェニルなどのアリアル基等が挙げられ、さらに好ましくはアルキル基、最も好ましくはメチル基である。

$r$ は、4～30の整数であり、好ましくは6～30、さらに好ましくは8～30である。

アルミノキサンとして市販品を使用することができ、また公知の様々な条件下、たとえば下記の方法により調製してもよい。

i) トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムまたはそれらの混合物を、トルエン、エーテル等の有機溶剤中において直接水と反応させる方法。

ii) トリアルキルアルミニウム、たとえばトリメチルアルミニウム、ト

リイソブチルアルミニウムまたはそれらの混合物を、結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。

iii) シリカゲル等を含浸させた水分と、トリアルキルアルミニウムたとえばトリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムとを、それぞれ単独にまたは同時にあるいは逐次的に反応させる方法。

また、これらの方法で得られたアルミノキサン中には、未反応のトリアルキルアルミニウムが存在していても、特に支障はない。

本発明において無機微粒子状担体は、無機化合物またはそれらの混合物の粒子径が $5\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ の顆粒状ないしは球状の微粒子である。これらの無機微粒子状担体は、比表面積が $50\sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3\sim 2.5\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にある多孔質であることが好ましい。

無機微粒子状担体として、金属酸化物、たとえば $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、それらの混合物またはそれらの複合酸化物が好ましく、主成分として $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および/または $\text{MgO}$ を含有する担体が特に好ましい。より具体的な無機化合物として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 等が挙げられ、特に $\text{SiO}_2$ （シリカ）が好ましい。

これらの無機微粒子状担体は、使用に先立って、通常、 $100\sim 1,000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300\sim 900^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $400\sim 900^\circ\text{C}$ で焼成して使用する。焼成後の無機微粒子状担体の表面吸着水量が、 $0.1$ 重量%以下、好ましくは $0.01$ 重量%以下であり、また表面水酸基含量が $1.0$ 重量%以上、好ましくは $1.5\sim 4.0$ 重量%、さらに好ましくは $2.0\sim 3.5$ 重量%の範囲にあることが好ましい。

また、これらの無機微粒子状担体は、使用に先だって、予め有機アルミニウム化合物および/またはハロゲン含有ケイ素化合物との接触処理が施されていてもよい。

本発明において、(a)工程における前記メタロセン化合物と前記アルミノキサンとの反応、および(b)工程における反応生成物と無機微粒子状担体との接触に使用される芳香族炭化水素溶媒は、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンなどであり、好ましくは市販のアルミノキサン溶液の溶媒として使用されているトルエンなどをそのまま、もしくはそれにさらにトルエンなどの芳香族炭化水素を追加して使用する。

また、前記芳香族炭化水素溶媒に代えて、メタロセン化合物、アルミノキサンおよびそれらの反応生成物に不活性な溶媒、たとえばシクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素、前記芳香族炭化水素および脂環族炭化水素がハロゲンで置換されたハロゲン化芳香族炭化水素、ハロゲン化脂環族炭化水素およびそれらの混合溶媒、ならびにそれらと芳香族炭化水素との混合溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類を使用することもできる。

一方、(c)工程の洗浄および(d)工程のオレフィンの予備重合に使用される脂肪族炭化水素溶媒は、たとえばブタン、テトラメチルブタン、ペンタン、エチルペンタン、トリメチルペンタン、ヘキサン、メチルヘキサン、エチルヘキサン、ジメチルヘキサン、ヘプタン、メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ヘキサデカン、オクタデカンおよびそれらの混合溶媒などであり、好ましくはn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンおよびそれらの混合溶媒である。

(a)工程におけるメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応は、メタロセン化合物1モル(遷移金属原子1モル)に対してアルミノキサン中のアルミニウム原子で10モル~1,000モル、好ましくは20モル~500モルを、芳香族炭化水素中において-50℃~+100℃、好ましくは0℃~+50℃、さらに好ましくは+20℃~+30℃の温度条件下に、1分~10時間、好ましくは3分~5時間攪拌保持することにより行われ、そ



れによりメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が生成する。

反応溶媒としての芳香族炭化水素溶媒の使用は、反応を均一かつ効率的に進める上で好ましい。芳香族炭化水素溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、メタロセン化合物 1 モルに対して、10 リットル～10,000 リットル、好ましくは 10 リットル～1,000 リットル程度である。

続く (b) 工程において、前記反応生成物と無機物粒子状担体とを、通常、(a) 工程で反応溶媒として使用した芳香族炭化水素溶媒の存在下に、85℃～150℃、好ましくは 90℃～130℃、特に好ましくは 95℃～120℃の温度条件下に、5 分間～100 時間、好ましくは 10 分間～50 時間接触させることにより、前記反応生成物が無機微粒子状担体上に担持され固体生成物が得られる。この接触反応においては、芳香族炭化水素溶媒を必要に応じて追加することができる。

前記反応生成物と無機物粒子状担体との比率は、(a) 工程で得られた反応液中の遷移金属原子 1 モルに対して無機物粒子状担体 1 kg～1,000 kg、好ましくは 5 kg～500 kg である。芳香族炭化水素溶媒の使用量は、(a) 工程で得られた反応液中の遷移金属原子 1 モルに対して 10 リットル～10,000 リットル、好ましくは 10 リットル～1,000 リットルが使用される。

前記反応生成物と無機物粒子状担体との接触温度の条件は重要な因子であり、前記温度範囲内で接触させることにより、得られるメタロセン担持型触媒の高いオレフィン重合活性と、このメタロセン担持型触媒を使用して得られるオレフィン重合体の高い嵩比重と良好な粒子性状が達成される。

続く (c) 工程において、(b) 工程で得られた前記固体生成物を脂肪族炭化水素溶媒を用いて、-50℃～+30℃、好ましくは -30℃～+10℃、さらに好ましくは -20℃～0℃の温度条件下に洗浄することにより、前記反応生成物が無機物粒子状担体上に担持された固体微粒子からなる前

記オレフィン重合用メタロセン担持型触媒が得られる。

(c)工程として、たとえば(b)工程の終了後、固体生成物を含む反応液スラリーから芳香族炭化水素溶媒を濾過、遠心分離、デカンテーション等により分離した後、固体生成物を脂肪族炭化水素溶媒を用いて洗浄する方法、(b)工程の終了後、固体生成物を含む反応液スラリーから芳香族炭化水素溶媒を分離することなく脂肪族炭化水素溶媒を添加し、芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素との混合溶媒を分離した後、固体生成物を脂肪族炭化水素を用いて洗浄する方法などを採用することができる。特に、後者がオレフィン重合活性の向上効果が大きいのので、その採用が好ましい。

固体生成物の洗浄条件は、1回の洗浄につき無機粒子状担体1kgに対して脂肪族炭化水素溶媒1～500リットル、好ましくは10～100リットルを使用して洗浄後の脂肪族炭化水素中にメタロセン化合物が溶出しなくなるまで洗浄を繰り返す。少なくとも2回、通常、4回以上洗浄すれば充分であるがそれに限定されない。

(c)工程において、洗浄温度条件は前記反応生成物と無機微粒子状担体との接触温度条件と同様に重要な因子であり、前記温度範囲内で洗浄することにより、得られるメタロセン担持型触媒の高いオレフィン重合活性と、このメタロセン担持型触媒を使用して得られるオレフィン重合体の高い嵩比重と良好な粒子性状が達成される。

本発明において、(c)工程で得られた固体微粒子からなるメタロセン担持型触媒をそのまま、後述する有機アルミニウム化合物と組み合わせて気相重合法またはバルク重合法で実施されるオレフィンの重合に使用することができる。

一方、オレフィンの重合を溶媒を用いたスラリー重合法で実施する場合、および気相重合法、バルク重合法の好ましい実施態様においては、前記メタロセン担持型触媒のオレフィン重合活性が予備活性化されたメタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせ使用すること。

メタロセン担持型触媒の予備活性化は、前記(c)工程に続き、(d)前記固体微粒子を脂肪族炭化水素溶媒に分散したスラリー中に前記オレフィンを導入して予備重合させる工程をさらに実施することにより行うことができる。

固体微粒子を脂肪族炭化水素溶媒に分散したスラリーとして、(c)工程の最終段階の洗浄で得られた固体微粒子を脂肪族炭化水素溶媒から分離することなく使用してもよく、また固体微粒子を分離後、それを同様の脂肪族炭化水素溶媒に再分散して使用してもよい。

オレフィンの予備重合は、重合させるオレフィン自身を溶媒とした液相中、あるいは溶媒を使用せずに気相中で行うことも可能であるが、少量のオレフィンの重合を制御し、かつ均一に進める上で脂肪族炭化水素溶媒の存在下で実施するのが好ましい。

脂肪族炭化水素溶媒中で行うオレフィンの予備重合は、固体微粒子1kgに対して、脂肪族炭化水素溶媒0.005～5m<sup>3</sup>、好ましくは0.01～1m<sup>3</sup>からなるスラリー中に、オレフィン0.01～1,000kg、好ましくは0.1～500kgを導入して、-50～+100℃、好ましくは0～+50℃の温度条件下に、1分間～50時間、好ましくは3分間～20時間接触させオレフィンを重合させる。

オレフィンの予備重合において、固体微粒子にはメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持されているので、新たにトリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物やアルミノキサンに代表される助触媒を添加する必要は特にはないが、所望により添加することもできる。これらの助触媒の添加量は、固体微粒子中の遷移金属原子1モルに対して、アルミノキサン由来のアルミニウムとの合計でアルミニウム原子として1,000モル以下、好ましくは500モル以下の範囲に留めるのが好ましい。

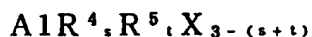
さらに、上記オレフィンの予備重合を水素の存在下に行い、生成するオ

レフィン重合体の分子量を制御して、その135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ を前記した範囲に制御してもよい。

上記で得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒は、オレフィンの予備重合が終了したスラリー状態のまま、またはオレフィンの予備重合終了後、脂肪族炭化水素により洗浄した後、脂肪族炭化水素中に再懸濁した状態で、もしくは脂肪族炭化水素を分離して乾燥した状態で、有機アルミニウム化合物と組み合わせてオレフィンの重合に使用される。

本発明のオレフィン重合体の製造方法は、前記予備活性化されていない、または予備活性化されたメタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせた触媒系の存在下に、オレフィンを重合させることを特徴とする。

オレフィン重合触媒系を構成する有機アルミニウム化合物は、下記一般式で表される。



式中、 $R^4$ および $R^5$ は、それぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基等の炭化水素基、アルコキシ基、フッ素原子、メチル基、トリフルオロフェニル基などの置換基を有していてもよいフェニル基を表し、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $s$ および $t$ は、 $0 < s + t \leq 3$ を満たす任意の整数である。

上記一般式で表される有機アルミニウム化合物として、たとえば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリー $n$ -ブチルアルミニウム、トリー $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリー $n$ -オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミ

ニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミノウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド等が挙げられ、それらの2種以上の混合物も使用することができる。好ましい有機アルミニウム化合物は、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリーn-ブチルアルミニウム、トリーn-ヘキシルアルミニウム、トリーn-オクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、およびジイソブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリドである。特に、トリエチルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムは、メタロセン担持型触媒のオレフィン重合活性をさらに向上させ、かつ得られる重合体をより高分子量化する効果が顕著である。

有機アルミニウム化合物の使用量は、触媒系中の遷移金属原子1モルに対し、有機アルミニウム化合物中のAl原子として1~5,000モル、好ましくは5~3,000モル、特に好ましくは10~1,000モルの範囲である。

触媒系の使用量は、重合容積1リットルあたり、触媒系中の遷移金属原子に換算して、 $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。触媒系の使用量を上記範囲とすることにより、オレフィン類の効率的かつ制御された重合反応速度を維持することができる。

なお、「重合容積」の用語は、液相重合の場合の重合器内の液相部分の容積を、気相重合の場合の重合器内の気相部分の容積を意味する。

オレフィンの重合プロセスとして、公知のオレフィン重合プロセスが使用可能であり、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香

族炭化水素、ガソリン留分や水素化ジゼル油留分等の不活性溶媒中でオレフィンを重合させるスラリー重合法、オレフィン自身を溶媒として用いるバルク重合法、オレフィンの重合を気相中で実施する気相重合法、あるいはこれらのプロセスの2以上を組み合わせた重合プロセスを使用することができる。

上記の重合法における重合条件は、通常、公知のチーグラー・ナッタ触媒系によるオレフィンの重合と同様な重合条件が採用される。たとえば、通常、分子量調節剤である水素の存在下に、重合温度 $-50 \sim +150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim +100^{\circ}\text{C}$ で、重合圧力を大気圧 $\sim 7\text{MPa}$ 、好ましくは $0.2 \sim 5\text{MPa}$ を維持するようにオレフィンを供給し、1分 $\sim 20$ 時間程度実施される。

オレフィンの重合終了後は、必要に応じて公知の触媒失活処理工程、触媒残渣除去工程、乾燥工程等の後処理工程を経た後、目的とするオレフィン重合体を得られる。

得られた最終のオレフィン重合体は、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、造核剤、滑剤、難燃剤、アンチブロッキング剤、着色剤、無機質または有機質の充填剤等の各種添加剤、さらには種々の合成樹脂を配合した後、通常は加熱溶融混練し、さらに粒状に切断してペレットとし各種成形品の製造用に提供される。

## 実施例

本発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

### (A) メタロセン担持型触媒の製造

#### 実施例1：予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-1)

(a) 窒素ガスで置換した内容積 $4\text{dm}^3$ の攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（濃度： $3\text{mol/L}$ 、商品名：PMA0、東ソーアクゾ社製）を $1.37\text{L}$ （Al原子換算で $4.11\text{mol}$ ）およびメタロセン化合物としてキラルなジメチルシリレン（2,3,5-トリメチルシ

クロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドとそのメソ体であるジメチルシリレン (2, 3, 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 3', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドの混合物 (メソ体含有率 1 mol%) 16.6 mmol を投入し、25℃の温度に5分間攪拌保持して反応させ反応生成物を得た。

続いて、(b)反応器に、予め減圧下750℃の温度で8時間焼成した平均粒径51 μmのシリカ (SYLOP0L<sup>(R)</sup> 948、グレース・デビソン社製) 100 g を投入し、反応器内の温度を100℃に昇温し、攪拌下に1時間保持して上記で得られた反応生成物とシリカとの接触反応を行い固体生成物を得た。

(c)反応器内の温度を-10℃に冷却後、n-ヘキサン2リットルを投入して5分間攪拌した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより溶媒を分離する洗浄操作を行なった。引き続き、反応器内の温度を-10℃に保持したまま、反応器にn-ヘキサン2 Lを投入して5分間攪拌洗浄した後、攪拌機を停止し、デカンテーションにより洗浄溶媒を分離する洗浄操作を4回繰り返し固体微粒子を得た。さらに、n-ヘキサン2 Lを反応器に投入し、固体微粒子を分散させてスラリーとした。

得られた固体微粒子/n-ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して得られた固体微粒子を分析した結果、Zrを0.61重量%およびAlを18.2重量%含有し、かつIRスペクトルが1426 cm<sup>-1</sup>に特異なピークを有しており、シリカ上にメタロセン化合物とメチルアルミノキサンとの反応生成物が担持されているメタロセン担持型触媒であることを確認した。

得られたメタロセン担持型触媒のIRスペクトルを第1図に示す。

得られたメタロセン担持型触媒は、粒径が350 μm以上の固体微粒子からなり、塊状粒子は観察されなかった。

(d)窒素置換された、内容積 $4\text{ dm}^3$ の攪拌機付きステンレス製反応器に $n$ -ヘキサン $2\text{ L}$ を投入し、反応器内の温度を $0^\circ\text{C}$ に保持した中に、上記で得られた固体微粒子/ $n$ -ヘキサンスラリーを移送した。次いで、反応容器内の温度を $0^\circ\text{C}$ に攪拌保持しながら、プロピレンガスを $0.15\text{ mol/min}$ の供給速度で $90$ 分間供給して予備重合させ、生成したプロピレン単独重合体を固体微粒子上に担持させた。この間、未反応のプロピレンガスは反応器外に放出した。予備重合時間経過後、プロピレンガスの供給を停止し、続いて反応器内の温度を $25^\circ\text{C}$ に上昇させながら、反応器内の気相部を窒素置換した。

反応混合物からデカンテーションにて溶媒を分離した後、 $n$ -ヘキサン $2\text{ L}$ を投入し $5$ 分間攪拌して予備活性化されたメタロセン担持型触媒を洗浄し、デカンテーションにて洗浄溶媒を分離する洗浄操作を $4$ 回繰り返した。次いで $n$ -ヘキサン $2\text{ L}$ を反応器に投入し、得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒(Ex-1)を $n$ -ヘキサンに分散させてスラリーとした。

得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒/ $n$ -ヘキサンスラリーの一部を採取し、溶媒を分離後、減圧乾燥して分析した結果、前記固体微粒子 $1\text{ g}$ に対しポリプロピレン $0.7\text{ g}$ が担持されていた。

実施例2：予備活性化されたメタロセン担持型触媒(Ex-2)

実施例1(a)~(c)と同一の条件で製造した固体微粒子/ $n$ -ヘキサンスラリーの存在下に、実施例1(d)のプロピレンに代えてエチレンを $0.07\text{ mol/min}$ の供給速度にて反応器に供給して予備重合させた以外は実施例1と同一条件で処理して、エチレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒を含む $n$ -ヘキサンスラリーを得た。

引き続いて上記スラリーから溶媒を濾過分離した後、減圧下に $30^\circ\text{C}$ で乾燥して固体の予備活性化されたメタロセン担持型触媒(Ex-2)触媒を得た。



予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-2) を分析した結果、前記固体微粒子 1 g に対しポリエチレン 0.8 g が担持されていた。

#### 実施例 3 : メタロセン担持型触媒 (Ex-3)

実施例 1 (b) のメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物とシリカとの接触反応時の温度を 115℃ とし、(c) の固体生成物の洗浄をイソペンタンを用いて -5℃ で実施し、(d) の予備活性化工程を省略した以外は実施例 1 と同一の条件で処理して固体微粒子がイソペンタンに分散されたスラリーを得た。

引き続いて上記スラリーから溶媒を濾過分離した後、30℃ の温度で、減圧下に乾燥し、固体のメタロセン担持型触媒 (Ex-3) を得た。

得られたメタロセン担持型触媒を分析した結果、Zr を 0.58 重量%、Al を 17.0 重量% 含有していた。

また、粒径が 350 μm 以上である塊状粒子は観察されなかった。

#### 実施例 4 : 予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-4)

実施例 1 (a) においてメタロセン化合物として rac-ジメチルシリレンビス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド 16.6 mmol を使用した以外は実施例 1 と同一の条件で処理して、プロピレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-4) を得た。

予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-4) の製造条件および製造結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 1 : 予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-1)

実施例 1 (b) のメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物とシリカとの接触反応温度を 100℃ から 60℃ に変えたことを除き他は実施例 1 と同一条件で処理して、プロピレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-1) を製造した。

予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-1) の製造条件およ

び製造結果を第1表に示す。

比較例2：予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-2）

実施例1(c)の固体生成物のn-ヘキサンによる洗浄温度を-10℃から60℃に変えたことを除き他は実施例1と同一条件で処理して、プロピレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-2）を製造した。

予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-2）の製造条件および製造結果を第1表に示す。

比較例3：予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-3）

実施例1(c)の固体生成物の洗浄溶媒をn-ヘキサンに代えてトルエンを使用したことを除き他は実施例1と同一条件で処理して、プロピレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-3）を製造した。

予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-3）の製造条件および製造結果を第1表に示す。

比較例4：予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-4）

実施例1(a)および(b)に代えて、トルエン1L中に溶解した実施例1と同一のメタロセン化合物16.6mmolと実施例1と同一のシリカ100gとを100℃で1時間攪拌して接触反応させ、次いで実施例1と同一のメチルアルミノキサンのトルエン溶液1.37Lを添加してさらに100℃で1時間攪拌下に接触反応させ固体生成物を含むスラリー得た。

それ以降の工程を実施例1(c)および(d)と同一の条件で処理し、プロピレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-4）を得た。

予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-4）の製造条件および製造結果を第1表に示す。

比較例5：予備活性化されたメタロセン担持型触媒（CE<sub>x</sub>-5）

実施例 1(a)および(b)に代えて、実施例 1 と同一のメチルアルミノキサンのトルエン溶液 1.37 L と実施例 1 と同一のシリカ 100 g とを 100℃で 1 時間攪拌して接触反応させ、30℃に冷却した。デカンテーションにより上澄液を除去し、30℃で 1 回につき 1 L のトルエンを用いて計 3 回洗浄した。実施例 1 と同一のメタロセン化合物 16.6 mmol を添加して 40℃で 10 分間、さらに 100℃で 1 時間攪拌下に接触反応させ固体生成物を含むスラリー得た。

それ以降の工程を実施例 1(c)および(d)と同一の条件で処理し、プロピレン単独重合体により予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEX-5) を得た。

予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEX-5) の製造条件および製造結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 6 : メタロセン担持型触媒 (CEX-6)

窒素ガスで置換した内容積 4 dm<sup>3</sup> の攪拌機付きガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (濃度 : 3 mol/L、商品名 : PMAO、東ソーアクト社製) 1.27 L (Al 原子換算で 3.81 mol) を投入した。続いて、反応器にトルエン 500 ml 中にメタロセン化合物として、キラルなジメチルシリレン (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドとメソ体であるジメチルシリレン (2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2',3',5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドの混合物 (メソ体含有率 1 mol%) 21.1 mmol を含むスラリーを投入し、攪拌下に 25℃に保持して 10 分間反応させた。

続いて、反応器に、予め減圧下に 750℃で 8 時間焼成した平均粒径 51 μm のシリカ (SYLOPOL<sup>(R)</sup> 948、グレース・デビソン社製) 100 g を 20 分掛けて投入した後 10 分間攪拌保持した。

反応器内温度を 70℃に昇温し、反応器底部に窒素を少量ずつ流しながら

ら、減圧下に9時間掛けて溶媒を蒸発させて反応器上部から排出除去した。反応器内を25℃に下げ乾燥固体を得た。

得られた固体は凝集していたので、スパチュラを用いて解砕した後、粒径が350 $\mu\text{m}$ の篩を用いて塊状固体を除去して、メタロセン担持型触媒(CEX-6)を得た。

得られたメタロセン担持型触媒(CEX-6)を分析した結果、Zrを0.71重量%、Alを26.5重量%含有していた。また、上記350 $\mu\text{m}$ の篩いで除去された塊状固体の量は全担持型触媒量の31重量%を占めていた。

第 1 表 (メタロセン担持型触媒)

	実 施 例			
	1	2	3	4
触 媒	Ex-1	Ex-2	Ex-3	Ex-4
担持型触媒の製造				
(a)工程				
Al/メタロセン比 (—)	248	248	248	248
反応温度 (°C)	25	25	25	25
反応時間 (分)	5	5	5	5
(b)工程				
担体量 (g)	100	100	100	100
接触温度 (°C)	100	100	115	100
接触時間 (hr)	1	1	1	1
(c)工程				
分離方法	静置	静置	静置	静置
洗浄溶媒	n-ヘキサン	n-ヘキサン	i-ペンタン	n-ヘキサン
合計洗浄溶媒量 (l)	10	10	10	10
洗浄(蒸発)温度 (°C)	-10	-10	-5	-10
合計洗浄回数	5	5	5	5
固体生成物				
Zr含有量 (wt%)	0.61	0.61	0.58	0.34
Al含有量 (wt%)	18.2	18.2	17.0	18.3
>350 $\mu$ m塊状分(wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0
予備活性化触媒の製造				
(d)工程				
予備重合モノ	Pr	Et	—	Pr
重合温度 (°C)	0	0	—	0
供給速度 (mol/分)	0.15	0.07	—	0.15
供給時間 (分)	90	90	—	90
予備活性化触媒				
モノ担持量 (g/g)	0.7	0.8	—	0.7

表中、Prはプロピレン、Etはエチレンを表し、—は工程なしを表す。

第 1 表 (つづき)

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
触媒	CEx-1	CEx-2	CEx-3	CEx-4	CEx-5	CEx-6
担持型触媒の製造						
(a)工程						
Al/メタロセン比 (—)	248	248	248	248	248	181
反応温度 (°C)	25	25	25	100	100	25
反応時間 (分)	5	5	5	60	60	10
(b)工程						
担体量 (g)	100	100	100	100	100	100
接触温度 (°C)	60	100	100	100	100	25
接触時間 (hr)	1	1	1	1	1.17	0.17
(c)工程						
分離方法	静置	静置	静置	静置	静置	蒸発
洗浄溶媒	n-ヘキサン	n-ヘキサン	トルエン	n-ヘキサン	n-ヘキサン	—
合計洗浄溶媒量 (l)	10	10	10	10	10	—
洗浄(蒸発)温度 (°C)	-10	60	-10	-10	-10	70
合計洗浄回数	5	5	5	5	5	—
固体生成物						
Zr含有量 (wt%)	0.44	0.38	0.16	0.49	0.23	0.71
Al含有量 (wt%)	16.9	12.6	11.5	14.8	11.0	26.5
>350 $\mu$ m塊状分(wt%)	0	0	0	0	0	31
予備活性化触媒の製造						
(d)工程						
予備重合レフィン	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	—
重合温度 (°C)	0	0	0	0	0	—
供給速度 (mol/分)	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	—
供給時間 (分)	90	90	90	90	90	—
予備活性化触媒						
レフィン担持量 (g/g)	0.7	0.7	0.6	0.1	0.5	—

表中、Prはプロピレン、Etはエチレンを表し、—は工程なしを表す。

比較例 4 の(a)工程データはシリカとメタロセン化合物との接触反応データおよび(b)工程データは(a)工程生成物とアルミノキサンとの接触反応データ、比較例 5 の(a)工程データはシリカとアルミノキサンとの接触反応データおよび(b)工程データは(a)工程生成物とメタロセン化合物との接触反応データである。

第1表に示したように、(b)工程におけるメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物と、シリカとの接触温度が低すぎる場合(比較例1)、(c)工程において、洗浄または蒸発温度が高すぎる場合(比較例2および6)および脂肪族炭化水素以外の芳香族炭化水素で洗浄した場合(比較例3)のいずれにおいても、得られたメタロセン担持型触媒中の活性成分である遷移金属原子およびアルミニウム原子含有量が実施例に比較して小さくなる。これはオレフィンの重合活性を低下させる要因の一つとなる。

また、メタロセン化合物、アルミノキサンおよびシリカの接触順序を代えた場合(比較例4および5)は、工程が複雑になるだけでなく、得られたメタロセン担持型触媒(固体微粒子)中のAl含有率が、また比較例5では遷移金属原子含有率も実施例に比較して小さくなり、その結果オレフィンの予備重合によるポリオレフィン担持量が小さくなり、また最終のオレフィン重合活性も低くなる。

さらに、比較例6では洗浄に代えて溶媒のドライアップを採用していることから、使用したメタロセン化合物由来の遷移金属原子およびアルミノキサン由来のアルミニウム原子のほぼ全量をシリカに担持させることが可能であるが、溶媒のドライアップは大きなエネルギーを必要とする。

#### (B) オレフィン重合体の製造(触媒の評価)

上記製造したメタロセン担持型触媒(Ex-1~4およびCEx-1~6)を有機アルミニウム化合物と組み合わせたオレフィン重合用触媒系を使用してオレフィンを重合させ、下記の触媒特性および得られた重合体の特性を評価した。

また、参照としてメタロセン化合物とアルミノキサンとの均一混合触媒系を使用してオレフィンを重合させ、同様に評価した。

Rp:メタロセン担持型触媒(予備活性化されている場合は予備活性化されたメタロセン担持型触媒)1g当たり、重合時間1時間当たりに重合

したオレフィン重量(g)で表すオレフィン重合活性 (単位: g ポリマー / g 触媒 · hr)。

ZRp: メタロセン担持型触媒中の遷移金属 (Zr) 原子 1mg 当たり、重合時間 1 時間あたりに重合したオレフィン重量(g)で表すオレフィン重合活性 (単位: g ポリマー / mgZr · hr)。

BD: 得られたオレフィン重合体の嵩密度 (単位: kg / m<sup>3</sup>)。

MFR: JIS K7210に準拠し、表 1 の条件 14 (荷重 21.18N、温度 230℃) の条件で測定したオレフィン重合体のメルトフローレート (単位: g / 10min)。

微粉含有率: 210 μm の標準篩を用いてオレフィン重合体を篩別した時の篩下の含有率 (単位: wt%)。

Tm: 示差走査熱量分析計 (DSC7型、パーキン・エルマー社製) を使用して測定したオレフィン重合体の融点 (単位: °C)。

Mw/Mn: ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー (GPC-150C、ウォーターズ社製) に混合ポリスチレンゲルカラム (PSKgel GMH6-HT、東ソー(株)製) をセットし、ポリマー濃度 0.05 wt% の *o*-ジクロロベンゼン溶液を使用して温度 135℃ で測定したオレフィン重合体の重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比、すなわち分子量分布の幅 (Mw/Mn) を表す。

#### 実施例 5

窒素置換された内容積 1.5 dm<sup>3</sup> の、攪拌機を備えたステンレス製重合器に *n*-ヘキサン 0.8 dm<sup>3</sup> を投入し、続いて、トリイソブチルアルミニウム (濃度: 1 mol/L の *n*-ヘキサン溶液) 1.5 mmol および上記実施例 1 で製造した予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-1) 60 mg を投入した。重合器内の温度を 50℃ に昇温すると共に、重合器内の圧力が 1.08 MPa を保持するようにプロピレンを重合器内に供給して、プロピレンのスラリー重合を 1 時間継続した。重合時間経過後、プロピレンの供給



を停止した。次いで、未反応のプロピレンを系外に放出すると共に重合器内の温度を25℃まで冷却した後、重合器を開放し重合器内のスラリーを取り出して溶媒を濾過分離して重合体を得た。得られた重合体を水蒸気を5 vol%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、アイソタクチックポリプロピレン粒子180gを得た。

以上の結果から、オレフィン重合活性 ( $R_p$ ) は3000gポリマー/g触媒・hr、またオレフィン重合活性 ( $ZR_p$ ) は492gポリマー/mgZr・hrと算出される。

得られたアイソタクチックポリプロピレン粒子は球形で、嵩密度 (BD) は400kg/m<sup>3</sup>、平均粒径は820μmであり、210μm未満の微粉含有率は0.2wt%であった。また融点 ( $T_m$ ) は156℃、分子量分布の幅 ( $M_w/M_n$ ) は2.1、メルトフロレート (MFR) は22g/10minであった。

なお、重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

#### 実施例 6

窒素置換した内容積1.5dm<sup>3</sup>の攪拌機を備えたステンレス製重合器にトリエチルアルミニウム (濃度: 1mol/Lのn-ヘキサン溶液) 1.0mmol、液化プロピレン0.8dm<sup>3</sup>およびエチレン0.26molを仕込んだ。続いて、重合器内の温度を50℃に昇温し、攪拌下に30分間保持した後、実施例2で得た固体の予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (Ex-2) 20mgを液化プロピレン0.2dm<sup>3</sup>と共に重合器内に圧入しエチレン-プロピレンの共重合を開始した。共重合開始後、重合器内の温度を50℃に保持し、エチレン/プロピレンの共重合を30分間継続した。共重合時間経過後、未反応のエチレンおよびプロピレンを系外に放出すると共に重合器内の温度を25℃まで冷却した後、重合器を開放し重合体を取り出した。

得られた重合体を水蒸気を5 vol%含む窒素ガスにより100℃にて

30分間接触処理し、アイソタクチック・エチレン／プロピレン共重合体粒子78.6gを得た。

以上の結果から、オレフィン重合活性 ( $R_p$ ) は7860 g ポリマー／g 触媒・hr、またオレフィン重合活性 ( $ZR_p$ ) は1289 g ポリマー／mgZr・hrと算出される。

得られたアイソタクチック・エチレン／プロピレン共重合体粒子は球形で、嵩密度 (BD) は420 kg/m<sup>3</sup>、平均粒径は896 μmであり、210 μm未満の微粉含有率は0.03 wt%であった。また融点 ( $T_m$ ) は138℃、分子量分布の幅 ( $M_w/M_n$ ) は2.4であった。

共重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

#### 実施例 7

窒素置換した内容積1.5 dm<sup>3</sup>の、攪拌機を備えたステンレス製重合器にトリエチルアルミニウム (濃度: 1 mol/Lのn-ヘキサン溶液) を1.0 ミリモルおよび液化プロピレン0.8 dm<sup>3</sup>を投入した。続いて、重合器内の温度を50℃にした後、n-ヘキサン2 mL中にスラリー化した実施例3で得たメタロセン担持型触媒 (Ex-3) 30 mgを液化プロピレン0.2 dm<sup>3</sup>と共に重合器内に圧入し重合を開始した。重合開始後は重合器内の温度を50℃に保持し、プロピレンのバルク重合を1時間継続した。重合時間経過後、未反応のプロピレンを系外に放出すると共に重合器内の温度を25℃まで冷却し、重合器を開放して重合体を取り出した。

得られた重合体を水蒸気を5 vol%含む窒素ガスにより100℃にて30分間接触処理し、アイソタクチック・ポリプロピレン粒子142gを得た。

上記の結果から、オレフィン重合活性 ( $R_p$ ) は4730 g ポリマー／g 触媒・hr、またオレフィン重合活性 ( $ZR_p$ ) は816 g ポリマー／mgZr・hrと算出された。

得られたアイソタクチック・ポリプロピレン粒子は球形で、嵩密度(BD)は $410\text{ kg/m}^3$ 、平均粒径は $960\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $210\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粉含有率は $0.02\text{ wt}\%$ であった。また融点( $T_m$ )は $156^\circ\text{C}$ 、分子量分布の幅( $M_w/M_n$ )は $1.9$ であった。

重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

#### 実施例 8

実施例5において予備活性化されたメタロセン担持型触媒( $\text{Ex}-1$ )に代えて、予備活性化されたメタロセン担持型触媒( $\text{Ex}-4$ )を用いた以外は実施例5と同一の条件でプロピレンを重合させ、アイソタクチック・ポリプロピレン粒子 $158\text{ g}$ を得た。

上記の結果から、オレフィン重合活性( $R_p$ )は $2630\text{ gポリマー/g触媒}\cdot\text{hr}$ 、またオレフィン重合活性( $ZR_p$ )は $775\text{ gポリマー/mgZr}\cdot\text{hr}$ と算出された。

得られたアイソタクチック・ポリプロピレン粒子は球形で、嵩密度(BD)は $400\text{ kg/m}^3$ 、平均粒径は $810\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $210\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粉含有率は $0.3\text{ wt}\%$ であった。また融点( $T_m$ )は $146^\circ\text{C}$ 、分子量分布の幅( $M_w/M_n$ )は $2.2$ であった。

重合終了後開放した重合器内には、塊状重合体の存在および重合器壁面への重合体付着はいずれも認められなかった。

#### 比較例 7

実施例5においてメタロセン担持型触媒( $\text{Ex}-1$ )に代えて、比較例1で得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒( $\text{CEx}-1$ )を用いた以外には、実施例5と同一条件で処理してポリプロピレンの製造を行った。

プロピレンの重合条件および重合結果を第2表に示す。

#### 比較例 8

実施例 5 においてメタロセン担持型触媒 (Ex-1) に代えて、比較例 2 で得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-2) を用いた以外には、実施例 5 と同一条件で処理してポリプロピレンの製造を行った。

プロピレンの重合条件および重合結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 9

実施例 5 においてメタロセン担持型触媒 (Ex-1) に代えて、比較例 3 で得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-3) を用いた以外には、実施例 5 と同一条件で処理してポリプロピレンの製造を行った。

プロピレンの重合条件および重合結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 10

実施例 5 においてメタロセン担持型触媒 (Ex-1) に代えて、比較例 4 で得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-4) を用いた以外には、実施例 5 と同一条件で処理してアイソタクチックポリプロピレン 5 g を得た。

プロピレンの重合条件および重合結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 11

実施例 5 においてメタロセン担持型触媒 (Ex-1) に代えて、比較例 5 で得られた予備活性化されたメタロセン担持型触媒 (CEx-5) を用いた以外には、実施例 5 と同一条件で処理してアイソタクチックポリプロピレン 45 g を得た。

プロピレンの重合条件および重合結果を第 2 表に示す。

#### 比較例 12

実施例 7 において、メタロセン担持型触媒 (Ex-3) に代えて、比較例 6 で得たメタロセン担持型触媒 (CEx-6) を用いた以外には、実施例 7 と同一の条件でプロピレンを重合させてアイソタクチック・ポリプロ

ピレン粒子75gを得た。

以上の結果から、オレフィン重合活性 ( $R_p$ ) は2500 g ポリマー / g 触媒 · hr、またオレフィン重合活性 ( $ZR_p$ ) は352 g ポリマー / mgZr · hr と算出される。

得られたアイソタクチック・ポリプロピレン粒子はほぼ球形で、嵩密度 (BD) は390 kg / m<sup>3</sup>、平均粒径は810 μmであり、210 μm未満の微粉含有率は0.03 wt%であった他、数個の粒子が凝集した凝集ポリマーが観察された。また融点 ( $T_m$ ) は155℃、分子量分布の幅 ( $M_w/M_n$ ) は2.0であった。

重合終了後開放した重合器の壁面への重合体付着は認められなかった。

プロピレンの重合条件および重合結果を第2表に示す。

#### 参 考 例

窒素置換した内容積1.5 dm<sup>3</sup>の、攪拌機を備えたステンレス製重合器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液 (濃度: 3 mol / L、商品名: PMAO、東ソーアクゾ社製) 1.5 mL (Al原子換算で4.5 mmol) および液化プロピレン1.0 dm<sup>3</sup>を投入した。重合器内の温度を60℃に昇温した後、トルエン20 mL中で、キラルなジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドとメソ体であるジメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 3', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドの混合物 (メソ体含有率1 mol%) (C Ex-6) 0.0005 mmolとAl原子換算で3 mmolのメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (前出) とを25℃で15分間接触処理させた混合液を、窒素加圧にて圧入しプロピレンの重合を開始した。重合器内温度を60℃に制御しようとしたが、重合開始30分後に重合器内温度が上昇し、60℃に制御することが困難となったため、イソプロピルアルコール10 mmolを窒素加圧にて圧入し、重合を停止した。

重合停止後、未反応のプロピレンを系外に放出すると共に重合器内温度を25℃まで冷却した。冷却後に重合器を開放したところ、重合器壁に重合体スケールが1.6 g付着していた。また付着スケールも含めて重合器内から24.5 gのアイソタクチック・ポリプロピレンを得た。

以上の結果から、オレフィン重合活性 (ZRp) は1074 g ポリマー / mgZr · hrと算出される。

得られたポリプロピレン粒子は微粒子状で、嵩密度 (BD) は180 kg / m<sup>3</sup>、平均粒径は23 μmであり、極めて微粉であった。また融点 (Tm) は157℃、分子量分布の幅 (Mw/Mn) は2.0であった。

プロピレンの重合条件および重合結果を第2表に示す。

第 2 表 (オレフィン重合、メタロセン担持型触媒の評価)

	実 施 例				参考例
	5	6	7	8	
オレフィン重合					
重合法	スラリー	バルク	バルク	スラリー	バルク
オレフィン	Pr	Pr-Et	Pr	Pr	Pr
触媒	Ex-1	Ex-2	Ex-3	Ex-4	均一混合
触媒量 (mg)	60	20	30	60	0.0005mmol
有機アルミニウム化合物	TiBA	TEA	TEA	TiBA	MAO
添加量 (mmol)	1.5	1.0	1.0	1.5	7.5
重合温度 (°C)	50	50	50	50	60
重合圧力 (MPa)	1.08	2.11	2.11	1.08	2.50
重合時間 (hr)	1	0.5	1	1	0.5
ポリマー生成量 (g)	180	78.6	142	158	24.5
Rp (g/g触媒・hr)	3000	7860	4730	2630	—
ZRp (g/mgZr・hr)	492	1289	816	775	1074
生成オレフィン重合体					
嵩密度 (kg/m <sup>3</sup> )	400	420	410	400	180
平均粒径 (μm)	820	896	960	810	23
微粉含有率 (wt%)	0.2	0.03	0.02	0.3	93.5
融点 (°C)	156	138	156	146	157
Mw/Mn (—)	2.1	2.4	1.9	2.2	2.0

表中の略号は下記を表す。

TiBA : トリイソブチルアルミニウム

TEA : トリエチルアルミニウム

MAO : メチルアルミノキサン

第 2 表 (つづき)

	比 較 例					
	7	8	9	10	11	12
オレフィン重合						
重合法	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	スラリー	バルク
オレフィン	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr
触媒	CEx-1	CEx-2	CEx-3	CEx-4	CEx-5	CEx-6
触媒量 (mg)	60	60	60	60	60	30
有機アルミニウム化合物	TiBA	TiBA	TiBA	TiBA	TiBA	TEA
添加量 (mmol)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.0
重合温度 (°C)	50	50	50	50	50	50
重合圧力 (MPa)	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	2.11
重合時間 (hr)	1	1	1	1	1	1
ポリマー生成量 (g)	83.7	87.0	30.6	5.0	45.0	75.0
Rp (g/g触媒・hr)	1395	1450	510	83	750	2500
ZRp (g/mgZr・hr)	317	382	319	17	326	352
生成オレフィン重合体						
嵩密度 (kg/m <sup>3</sup> )	390	390	390	200	390	390
平均粒径 (μm)	590	600	450	55	490	760
微粉含有率 (wt%)	1.5	0.7	0.2	95	0.4	0.03
融点 (°C)	156	156	156	161	155	155
Mw/Mn (—)	2.2	2.1	2.0	2.5	2.3	2.0

表中の略号は下記を表す。

TiBA : トリイソブチルアルミニウム

TEA : トリエチルアルミニウム

MAO : メチルアルミノキサン



第2表は、本発明の実施例で得られたメタロセン担持型触媒のオレフィン重合活性 ( $R_p$ および $ZR_p$ ) が、比較例で得られたメタロセン担持型触媒のいずれよりも高いことを示す。また本発明の重合実施例で得られたプロピレン重合体は、均一触媒系 (参考例) で得られたプロピレン重合体に、比較して融点 ( $T_m$ ) の低下が小さく、高立体規則性の低下が抑制されていることを示している。

#### (C) メタロセン担持型触媒の微細構造解析

前記実施例1および比較例6で製造された予備活性化されていないメタロセン担持型触媒について、それらの製造に使用した無機微粒子状担体と対照させて、前記した窒素吸着脱着法による窒素等温吸着脱着データに基づいてそれらのBET比表面積 ( $m^2/g$ )、細孔容積 ( $ml/g$ ) および細孔分布を算出した。

比表面積は、初期窒素等温吸着データから単分子吸着膜への外挿法により、細孔分布および平均細孔径 ( $\text{\AA}$ ) は窒素等温脱着データから算出した。

#### 実施例 9

実施例1で製造された予備活性化されていないメタロセン担持型触媒の窒素等温吸着脱着曲線を第2図に、そのデータから算出した細孔分布曲線を第3図に示す。また、データから得られたBET比表面積 ( $m^2/g$ )、細孔容積 ( $ml/g$ ) および平均細孔径 ( $\text{\AA}$ ) を、第3表に示す。

#### 比較例 13

比較例6で製造されたメタロセン担持型触媒 (CEX-6) の窒素等温吸着脱着曲線を第4図に、そのデータから算出した細孔分布曲線を第5図に示す。また、データから得られたBET比表面積 ( $m^2/g$ )、細孔容積 ( $ml/g$ ) および平均細孔径 ( $\text{\AA}$ ) を、第3表に示す。

#### 対照例 1

実施例1および比較例6のメタロセン担持型触媒の製造に使用した無機

微粒子状担体（シリカ）の窒素等温吸着脱着曲線を第6図に、そのデータから算出した細孔分布曲線を第7図に示す。また、データから得られたBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）、細孔容積（ $\text{ml/g}$ ）および平均細孔径（ $\text{\AA}$ ）を、第3表に示す。

第 3 表

	実施例 9	比較例 13	対照例 1
BET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）	273	229	292
細孔容積（ $\text{ml/g}$ ）	0.52	0.35	1.63
平均細孔径（ $\text{\AA}$ ）	76	61	223

本発明のメタロセン担持型触媒の細孔分布曲線（第3図）は、特徴的な3つのピーク(i)、(ii)および(iv)の存在を示す。(iii)もピークの存在を示すが強度が弱いので本質的なピークを示すのかどうかは不明確である。一方、比較例のメタロセン担持型触媒の細孔分布曲線（第5図）は、特徴的な2つのピーク(i)および(iv)のみの存在を示し、第3図の(ii)および(iii)に相当するピークは微弱でありその存在は不明確である。

これらの中で(iv)で示すピークは、無機微粒子状担体の細孔分布曲線（第7図）に(iv)で示すメインピークに対応するが、第3図（実施例9）ではその位置が第7図（対照例1）のメインピークから僅かではあるがより細孔径の小さい方（約10 $\text{\AA}$ ）にシフトしているのに対して、第5図（比較例13）ではこのようなシフトが認められず、第7図（対照例1）と同じ位置に存在する。

この差異は、実施例のメタロセン担持型触媒においては、メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物の皮膜で無機微粒子状担体の細孔壁が被覆されて細孔径が小さくなっているのに対して、比較例のメタロセン担持型触媒においては、メタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が無機微粒子状担体の細孔内に単に堆積したことを示すものと推定される。

また、ピーク(i)は第3図(実施例9)および第5図(比較例13)に共通であり、第7図(対照例1)には認められないことからメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物の皮膜本来の細孔と推定される。

さらに、第3図(実施例9)に特有のピーク(ii)に属する細孔は、第2図(実施例9)の窒素等温吸着脱着曲線の $P/P_0 = 0.4 \sim 0.5$  (ここに、 $P_0$ は吸着終了時の窒素圧、 $P$ は吸着脱着過程の窒素圧を表す)の領域の窒素吸着量変化から、入り口径は小さいが内部に大きな空間があるインクボトル型細孔の特徴を有している。

第2図(実施例9)の窒素等温吸着脱着曲線の $P/P_0 = 0.4 \sim 0.5$ の領域の窒素吸着量変化は、窒素が細孔に吸着されていく段階の窒素等温吸着曲線(第2図中の下側の曲線)には、細孔壁に薄い窒素液膜が一様に生長していくことから現れず、この細孔壁に吸着した窒素液膜が脱着されていく段階の窒素等温脱着曲線(第2図中の上側の曲線)に、細孔の入り口が開く窒素圧に達した時点で細孔内部の空間から窒素が急激に吹き出す吸着量変化として示される。すなわち、この細孔がインクボトル型細孔であることを示す。

第4図(比較例13)および第6図(対照例1)では、窒素等温吸着曲線と窒素等温脱着曲線とが重なり、第2図(実施例9)に見られるような窒素等温脱着曲線の急激な変位は認められない。

この実施例9のインクボトル型細孔は、無機微粒子状担体の細孔の内壁、特に入り口周りにメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が被着して保持されていることを示すものと推定される。

比較例13では反応溶媒の加熱蒸発時に無機微粒子状担体の細孔の一部、特に小口径の細孔が閉塞してしまい、インクボトル型細孔は生成しなかったことを示すものと推定される。

その結果、第3表に示したように、実施例9と比較例13の平均細孔径には大きな差異はないものの、実施例9の細孔容積は比較例13の細孔容

積のほぼ2倍近くあり、実施例9のBET比表面積も比較例13のBET比表面積より大きな値を有する。

この実施例9のBET比表面積の大きな値は、より多くのオレフィン重合の活性点、すなわち遷移金属原子がメタロセン担持型触媒の表面に露出していることを表す。

#### 産業上の利用可能性

第1表に示したように上記実施例1～4に示す本発明のオレフィン重合用のメタロセン担持型触媒および予備活性化されたメタロセン担持型触媒は、比較例6の担持型触媒に比較してメタロセン化合物およびアルミノキサン担持量が小さいにも拘わらず、これらを使用したオレフィンの重合結果は、第2表の実施例5～8に示すように高いオレフィン重合活性 $R_p$ および $ZR_p$ を示し、得られたオレフィン重合体は、より大きな嵩密度 $BD$ を有する。さらにそれらの融点 $T_m$ は参考例の非担持型の均一混合触媒系を使用した重合法で得られたポリプロピレンの融点 $T_m$ からの低下が小さく、立体規則性の低下が抑制されていることを示す。

上記したように、本発明のメタロセン担持型触媒は、オレフィン重合活性が極めて高く、アルミノキサン使用量の削減、それを使用して得られるオレフィン重合体の嵩密度および粒子性状の改良ならびに立体規則性の低下抑制を可能とする。

また、本発明のオレフィン重合用のメタロセン担持型触媒の製造方法は、各工程の制御が簡略化され、また反応溶媒の蒸発による除去に比較してエネルギー消費量が小さくなる利点を有する。

本発明は、オレフィン重合体の工業的生産を可能とする、メタロセン担持型触媒およびそれらの製造方法、ならびにそれらのメタロセン担持型触媒を使用するオレフィン重合体の製造方法を提供するものであり、その産業的意義は極めて大きい。

## 請 求 の 範 囲

1. (a) メタロセン化合物とアルミノキサンとを芳香族炭化水素溶媒中で反応させて反応生成物を生成させる工程、

(b) 前記反応生成物と無機微粒子状担体とを、芳香族炭化水素溶媒の存在下に85℃～150℃の温度で接触させ、無機微粒子状担体上に前記反応生成物が担持された固体生成物を生成させる工程、および

(c) 前記固体生成物を-50℃～+30℃の温度において脂肪族炭化水素で洗浄する工程、

を順次実施して製造された固体微粒子からなる、無機微粒子状担体上にメタロセン化合物とアルミノキサンの反応生成物が担持されたオレフィン重合用メタロセン担持型触媒。

2. 前記(c)工程に続き、

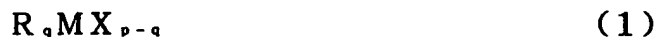
(d) 前記固体微粒子が脂肪族炭化水素溶媒に分散されたスラリー中にオレフィンを導入して予備重合させ、ポリオレフィンを固体微粒子上に担持させる工程、をさらに実施することにより予備活性化された請求項1記載のメタロセン担持型触媒。

3. 前記固体微粒子がメタロセン化合物由来の遷移金属0.01～5重量%、およびアルミノキサン由来のアルミニウム0.1～50重量%を含有する請求項1または2記載のメタロセン担持型触媒。

4. 前記固体微粒子1kg当たり0.01～100kgの予備重合されたオレフィン重合体が担持されている請求項2記載の予備活性化されたメタロセン担持型触媒。

5. オレフィンがエチレン、プロピレン、1-ブテンまたはそれらの2種以上の混合物である請求項2記載の予備活性化されたメタロセン担持型触媒。

6. メタロセン化合物が、下記一般式(1)



(式中、

MはY、Sm、Zr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrよりなる群から選択される1種の遷移金属を表し、

pは遷移金属Mの配位数を表し、

qは1または2であり、

Rは $\eta$ -シクロペンタジエニル、 $\eta$ -ベンゼン、 $\eta$ -シクロヘプタトリエニルおよび $\eta$ -シクロオクタテトラエンよりなる群から選択される分子構造を有する $\pi$ 電子共役配位子を表し、

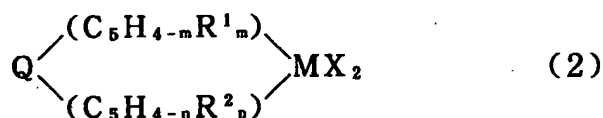
Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、硫黄含有炭化水素基または窒素含有炭化水素基を表し、それらはRに結合し得る2価の基であってもよい)

で表される遷移金属の有機錯体である請求項1または3記載のメタロセン担持型触媒。

7. メタロセン化合物が、 $\pi$ 電子共役配位子Rが置換シクロペンタジエニル基、非置換または置換インデニル基、非置換または置換水素化インデニル基および非置換または置換フルオレニル基から選択される1または2種の $\eta$ -シクロペンタジエニル構造を有する前記一般式(1)の化合物である請求項6記載のメタロセン担持型触媒。

8. メタロセン化合物が、2個の $\pi$ 電子共役配位子Rが2価の連結基を介して相互に連結されている前記一般式(1)の化合物である請求項6または7記載のメタロセン担持型触媒。

9. メタロセン化合物が、下記一般式(2)



(式中、

MはTi、ZrまたはHfを表し、

Qは2価の炭化水素基、シリレン基、ゲルミレン基またはスタニレン基を表し、

Xのそれぞれは独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基を表し、

( $C_5H_4-mR^1_m$ )および( $C_5H_4-nR^2_n$ )は置換シクロペンタジエニル基を表し、ここにmおよびnは1～3の整数であり、 $R^1$ のそれぞれおよび $R^2$ のそれぞれは独立して炭素数1～20の炭化水素基、酸素含有炭化水素基、ケイ素含有炭化水素基、硫黄含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基、または $R^1$ の2つまたは $R^2$ の2つが一緒になってシクロペンタジエニル環上の隣接する炭素と結合して環炭素数が4～8の飽和または不飽和の単環または複環を形成し得る2価の炭化水素基を表す)

で表される請求項1または3記載のメタロセン担持型触媒。

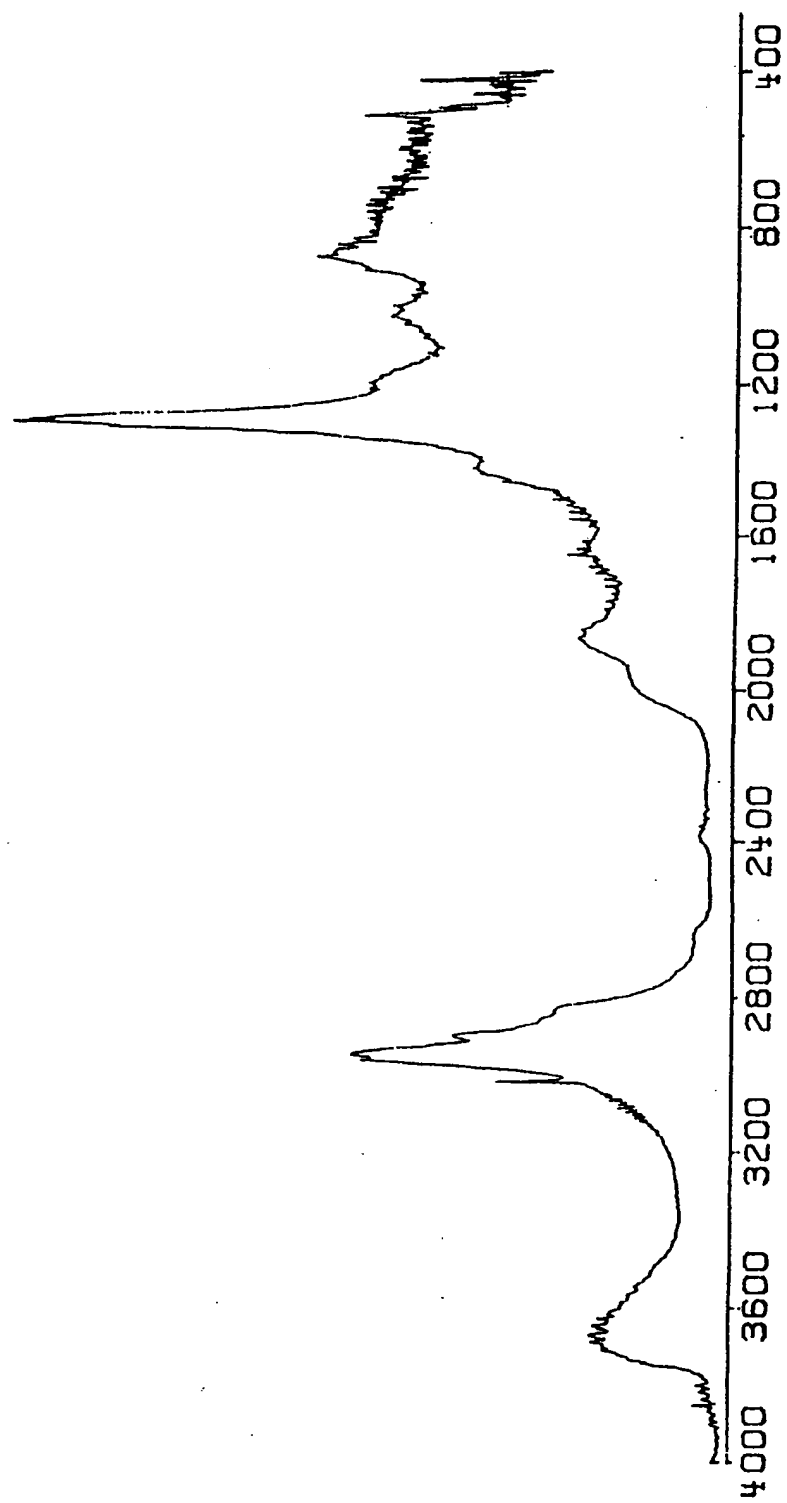
10. メタロセン化合物が、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドまたはジメチルゲルミレン(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドである請求項9記載のメタロセン担持型触媒。

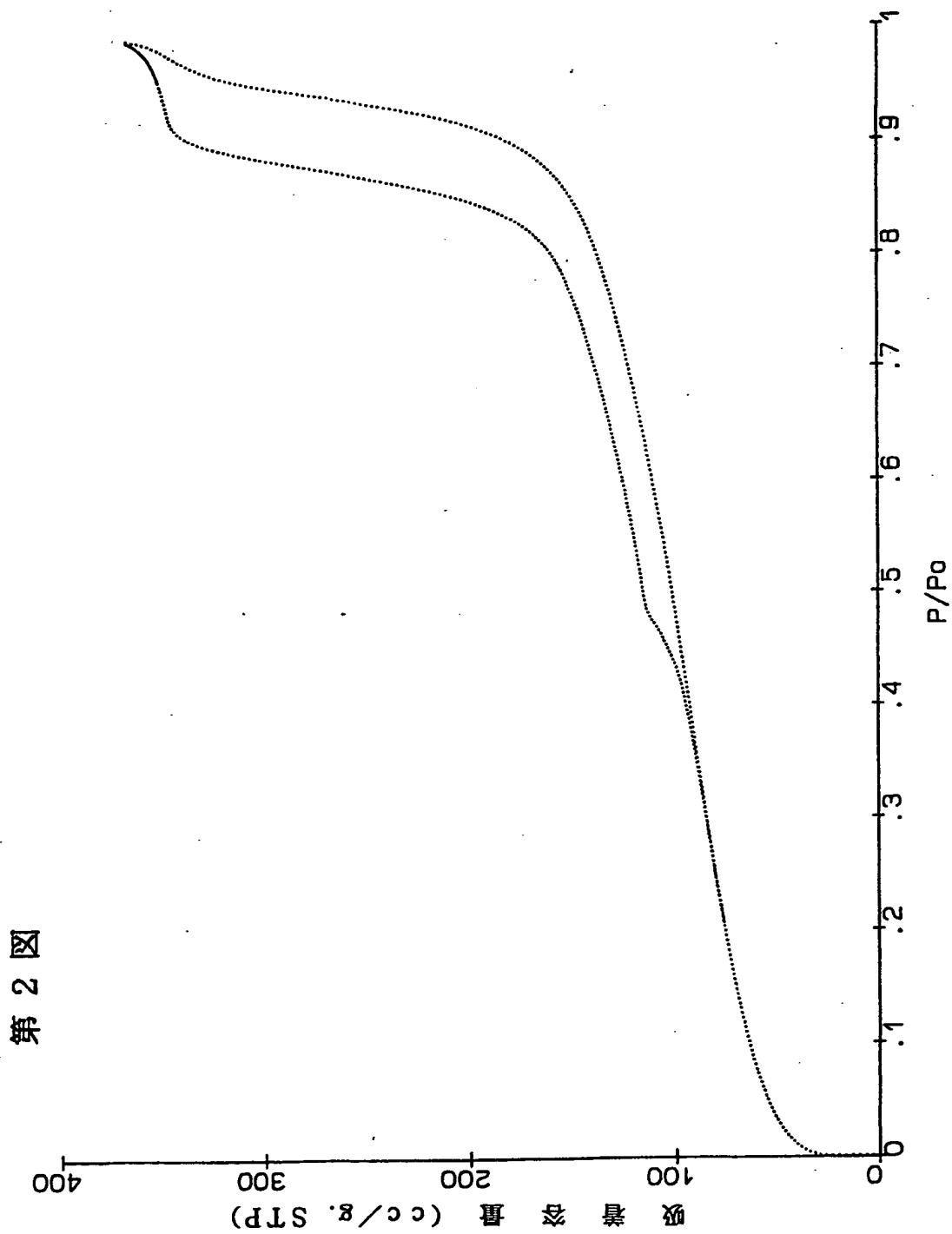
11. アルミノキサンが、鎖状または環状の炭素数1～6のアルキル基を有するアルキルアルミノキサンである請求項1記載のメタロセン担持型触媒。

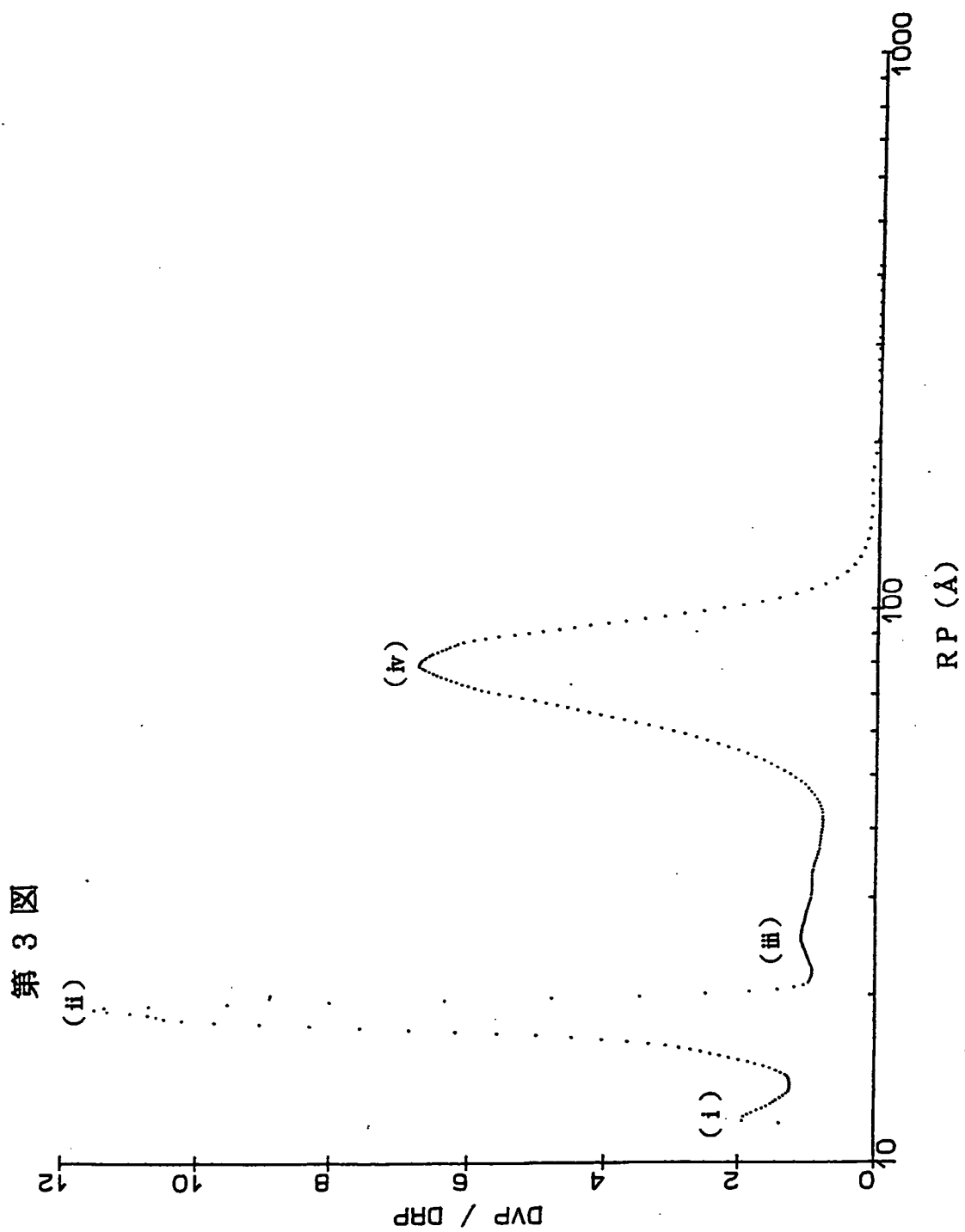
12. アルキルアルミノキサンがメチルアルミノキサンである請求項 11 記載のメタロセン担持型触媒。
13. 無機微粒子状担体が、粒子径が  $5 \sim 300 \mu\text{m}$  の金属酸化物微粒子である請求項 1 記載のメタロセン担持型触媒。
14. 金属酸化物がシリカである請求項 13 記載のメタロセン担持型触媒。
15. (b) 工程における前記反応生成物と無機微粒子状担体との接触温度が  $95^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  である請求項 1 記載のメタロセン担持型触媒。
16. (c) 工程における固体生成物の脂肪族炭化水素による洗浄温度が  $-30^\circ\text{C} \sim +10^\circ\text{C}$  である請求項 1 記載のメタロセン担持型触媒。
17. 無機微粒子状担体上にメタロセン化合物とアルミノキサンとの反応生成物が担持された固体微粒子からなり、この固体微粒子が前記無機微粒子状担体の BET 比表面積の  $85 \sim 98\%$  の BET 比表面積および前記無機微粒子状担体の平均細孔容積の  $25 \sim 60\%$  の平均細孔容積を有し、かつ窒素吸着脱着データに基づく細孔径分布曲線が少なくとも 3 つのピークを有することを特徴とするメタロセン担持型触媒。
18. 前記無機微粒子状担体がシリカである請求項 17 記載のメタロセン担持型触媒。
19. 請求項 1、2 または 17 のいずれかに記載のメタロセン担持型触媒と有機アルミニウム化合物とを組み合わせた触媒系の存在下に、オレフィンを重合させることからなるオレフィン重合体の製造方法。
20. 有機アルミニウム化合物が、トリイソブチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムである請求項 19 記載のオレフィン重合体の製造方法。

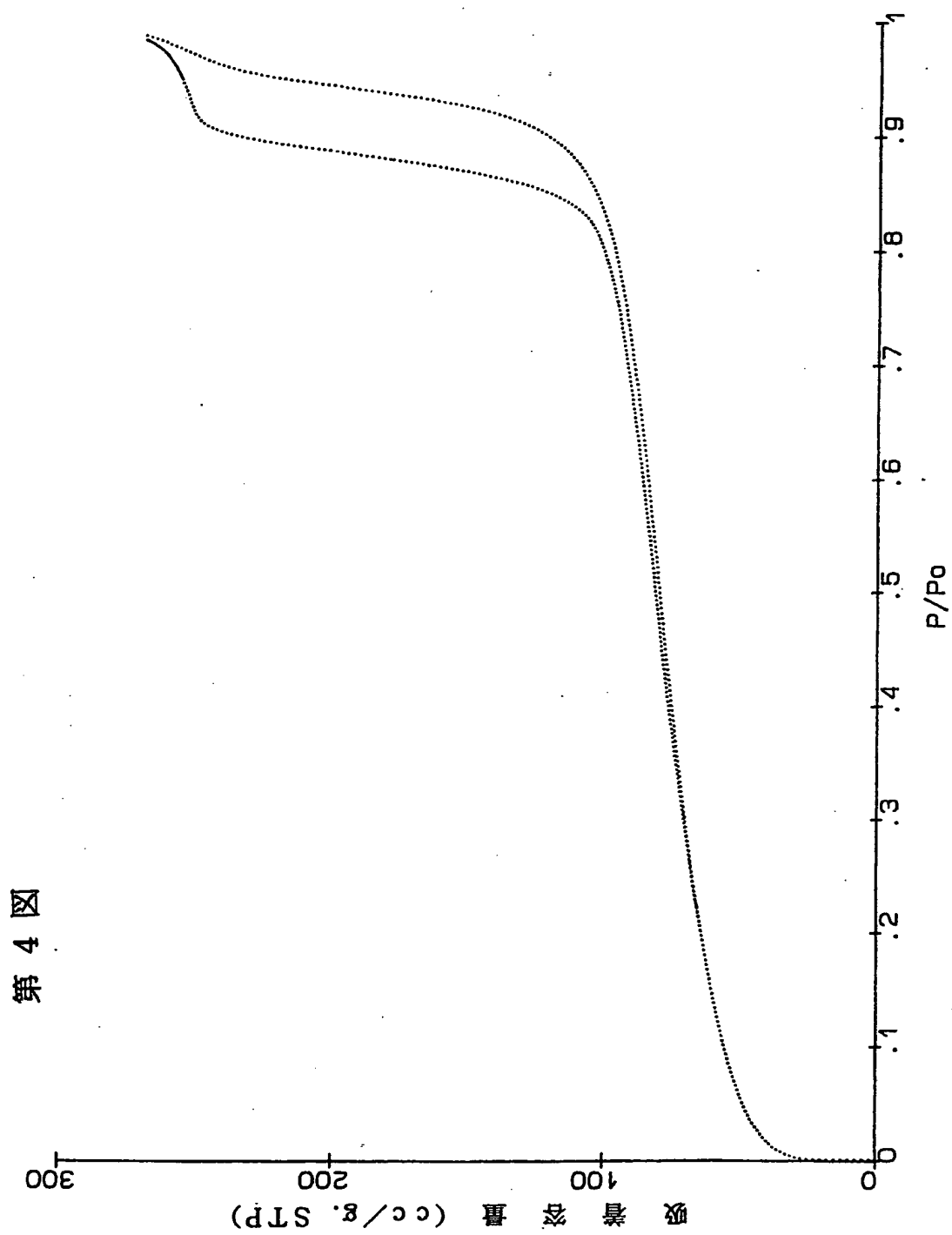


第 1 図

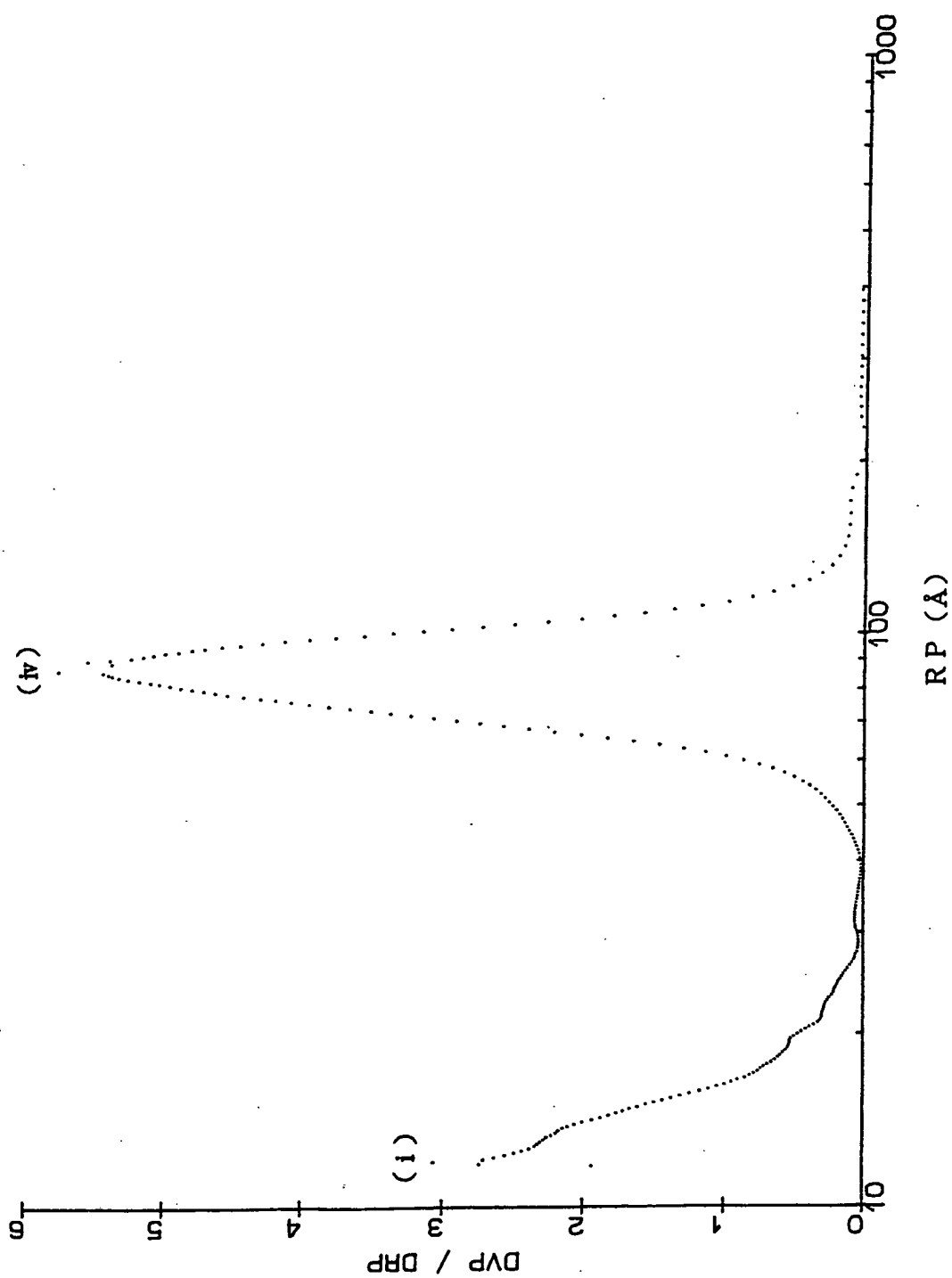


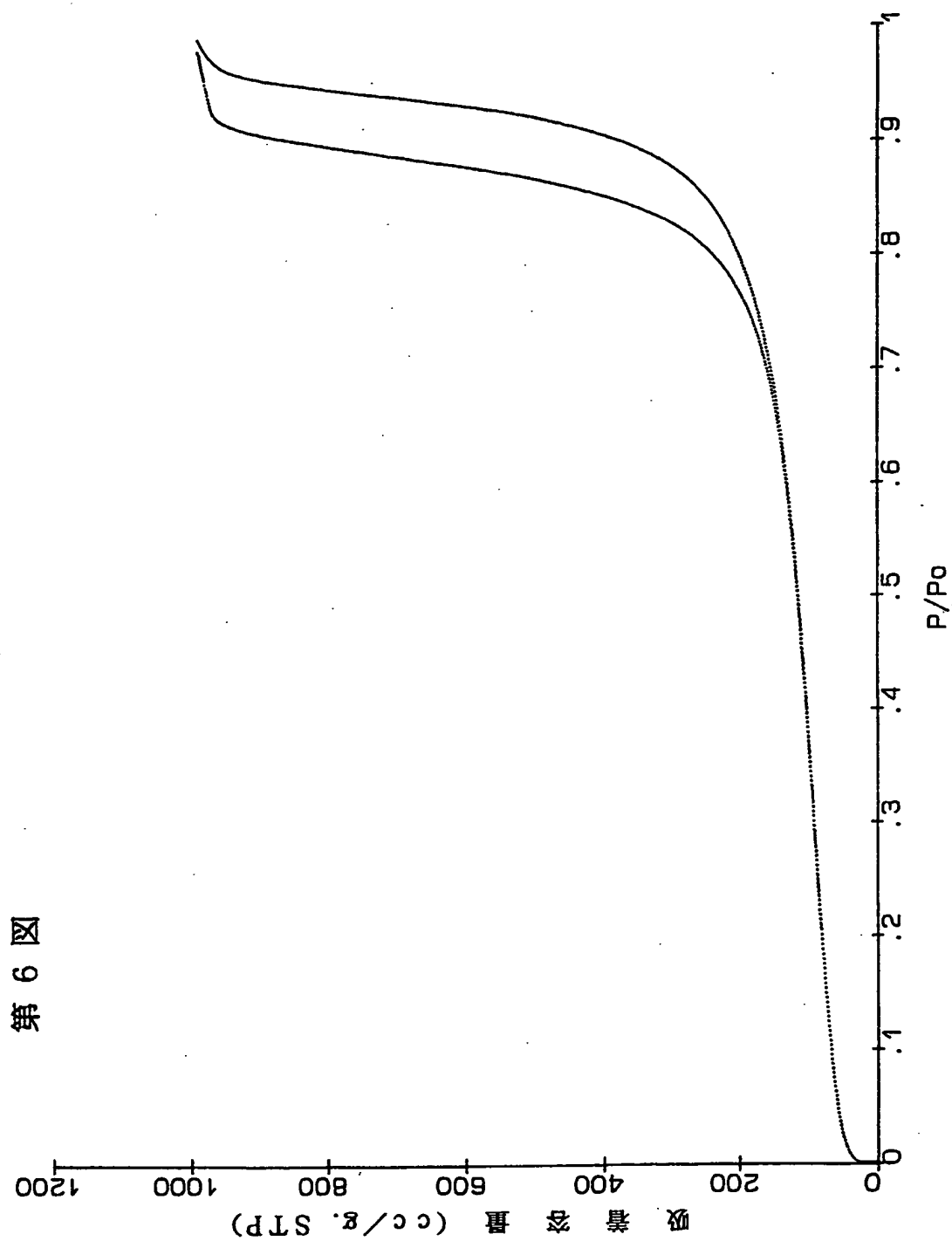




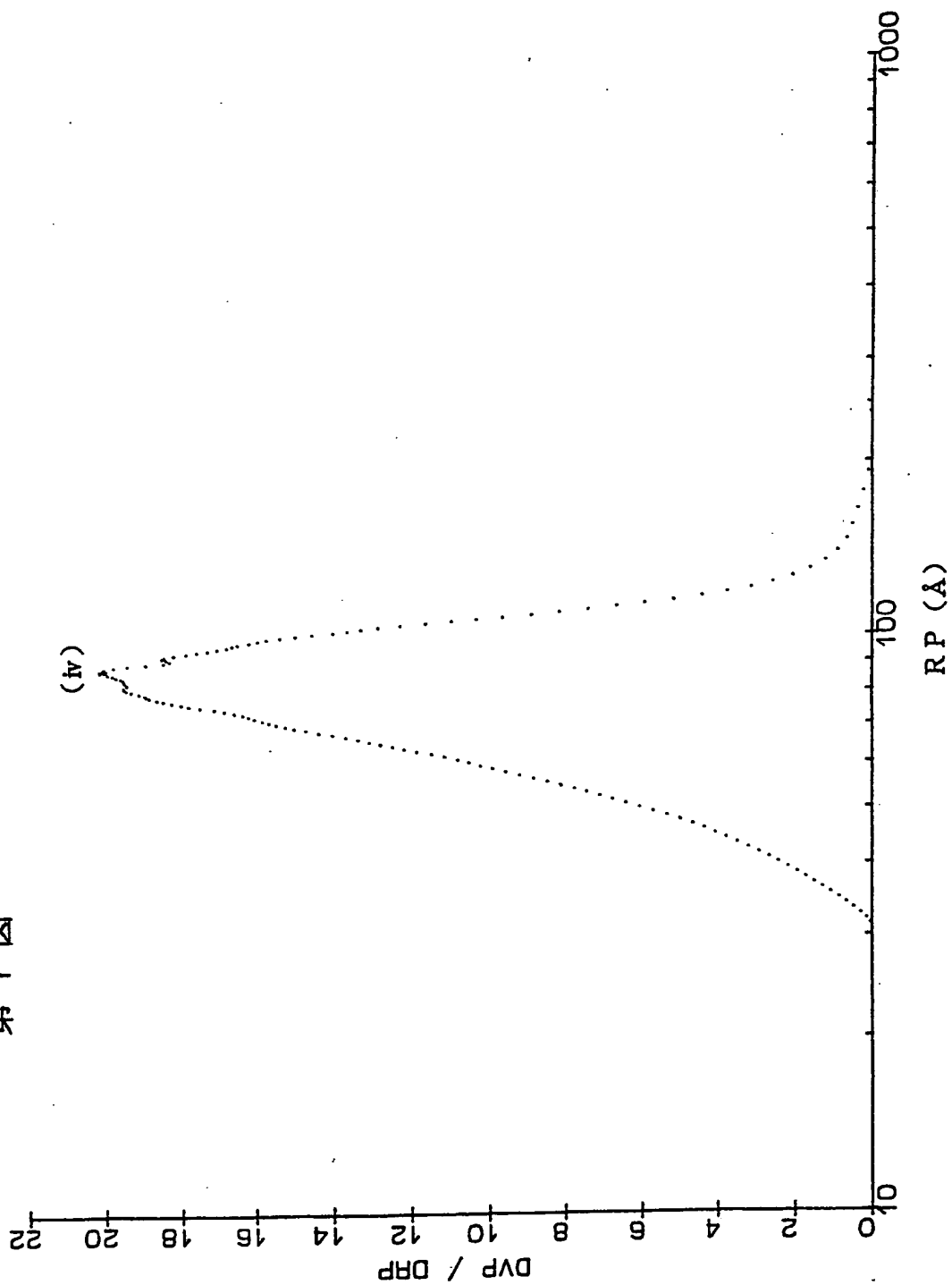


第 5 図

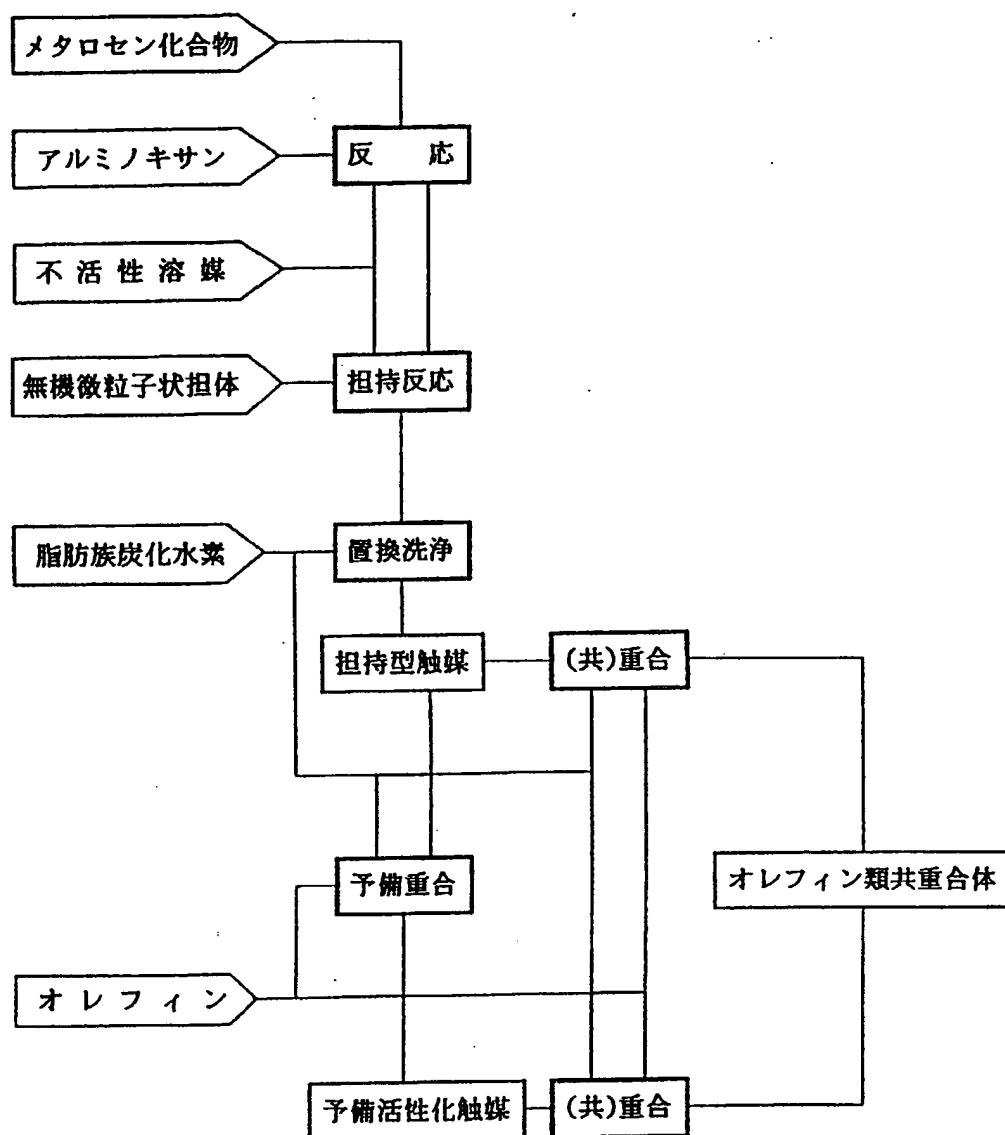




第 7 図



## 第 8 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04739

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>6</sup> C08F4/642, C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>6</sup> C08F4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 08-511044, A (Exxon Chemical Patents Inc.), 19 November, 1996 (19. 11. 96), Claims ; page 20, line 10 to page 22, line 24 ; page 25, line 26 to page 38 Page 20, line 10 to page 22, line 24 & EP, 705281, A1 & WO, 9428034, A1	17-20 1-16
X A	JP, 08-325327, A (Chisso Corp.), 10 December, 1996 (10. 12. 96), Claims ; Par. Nos. [0025] to [0040], [0048] to [0055] Par. Nos. [0025] to [0040] & EP, 748824, A1 & KR, 97001384, A	17-20 1-16
X A	JP, 08-104691, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 23 April, 1996 (23. 04. 96), Claims ; Par. Nos. [0046] to [0076], [0104] to [0147] Par. Nos. [0046] to [0076] & EP, 697419, A1 & US, 5795838, A	17-20 1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 December, 1998 (21. 12. 98)Date of mailing of the international search report  
12 January, 1999 (12. 01. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04739

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 05-155931, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 22 June, 1993 (22. 06. 93), Claims ; Par. Nos. [0062] to [0087], [0098] to [0145] (Par. Nos.) [0062] to [0087] & EP, 516458, A2 & US, 5308816, A & US, 5455316, A	17-20 1-16

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04739

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> C08F4/642, C08F10/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>8</sup> C08F4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CAS ONLINE

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 08-511044, A (エクソン・ケミカル・パテント・インク), 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲、第20頁第10行-第22頁第24行、第25頁 第26行-第38頁	17-20
A	第20頁第10行-第22頁第24行 & EP, 705281, A1 & WO, 9428034, A1	1-16
X	J P, 08-325327, A (チッソ株式会社), 10. 12 月. 1996 (10. 12. 96), 特許請求の範囲、第[0025]-[0040]段落、第[0048]-[0055]段落	17-20
A	第[0025]-[0040]段落 & EP, 748824, A1 & KR, 97001384, A	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 98

国際調査報告の発送日

12.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P, 08-104691, A (三井石油化学工業株式会社), 2 3. 4月. 1996 (23. 04. 96), 特許請求の範囲、第[0046]-[0076]段落、第[0104]-[0147]段落 第[0046]-[0076]段落 & EP, 697419, A1 & US, 5795838, A	17-20 1-16
X A	J P, 05-155931, A (三井石油化学工業株式会社), 2 2. 6月. 1993 (22. 06. 93), 特許請求の範囲、第[0062]-[0087]段落、第[0098]-[0145]段落 第[0062]-[0087]段落 & EP, 516458, A2 & US, 5308816, A & U S, 5455316, A	17-20 1-16